



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Übersetzung der
europäischen Patentschrift

⑧ EP 0 328 131 B1

⑩ DE 689 10 843 T 2

⑤ Int. Cl.⁵:
H 01 M 10/40
H 01 M 4/02
H 01 M 4/58

- ⑲ Deutsches Aktenzeichen: 689 10 843.5
⑳ Europäisches Aktenzeichen: 89 102 323.6
㉑ Europäischer Anmeldetag: 10. 2. 89
㉒ Erstveröffentlichung durch das EPA: 16. 8. 89
㉓ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 24. 11. 93
㉔ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 5. 5. 94

- ③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④
10.02.88 JP 27419/88 05.04.88 JP 82256/88
05.04.88 JP 82257/88 31.10.88 JP 273146/88

- ⑦③ Patentinhaber:
Toshiba Battery Co. Ltd., Tokio/Tokyo, JP;
Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

- ⑦④ Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Ritter und Edler
von Fischern, B., Dipl.-Ing.; Kolb, H., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Nette, A., Rechtsanw.,
81925 München

- ⑧④ Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

- ⑦② Erfinder:
Miyabayashi, Mitsutaka c/o Advanced Materials, 1,
Toho-cho Yokkaichi-shi Mie-Ken, JP; Nishii,
Toshifumi c/o Advanced Materials Lab.,
Yokkaichi-shi Mie-Ken, JP; Yui, Hiroshi c/o
Advanced Materials Laboratory, Yokkaichi-shi
Mie-Ken, JP; Inada, Kuniaki c/o Toshiba Battery, Co.
Ltd., Shinagawa-ku Tokyo, JP; Ikeda, Katsuji c/o
Toshiba Battery, Co. Ltd., Shinagawa-ku Tokyo, JP;
Nose, Hiroyoshi c/o Toshiba Battery, Co. Ltd.,
Shinagawa-ku Tokyo, JP; Tsuchiya, Kenji c/o
Toshiba Battery, Co. Ltd., Shinagawa-ku Tokyo, JP

- ⑤④ Sekundärbatterie.

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patentamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 689 10 843 T 2

DE 689 10 843 T 2

29. Dez. 1993

EP-Anmeldung Nr. 89 102 323.6

48 781 /Mü

1

B E S C H R E I B U N G

Hintergrund der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Sekundärbatterie, insbesondere eine Sekundärbatterie mit guten Eigenschaften des Ladungs/Entladungs-Zyklus, die mit hoher Stromstärke geladen/entladen werden kann und in stabiler Weise eine hohe Kapazität besitzt.

Eine Sekundärbatterie, die als Hauptkomponenten eine positive Elektrode aus einer Chalkogenverbindung eines Übergangsmetalls, wie TiS_2 , MoS_2 und dergl., und eine negative Elektrode mit einem Gehalt an Li oder einem Alkalimetall, das vorwiegend aus Li besteht, aufweist, besitzt eine hohe Energiedichte. Es wurden Anstrengungen unternommen, eine derartige Batterie als gewerbliches Produkt zu entwickeln.

Eine Sekundärbatterie, in der ein leitfähiges Polymeres, wie Polyacetylen und dergl., als positive Elektrode und Li oder ein vorwiegend aus Li bestehendes Alkalimetall als negatives Elektrodenmaterial verwendet wird, wurde ebenfalls untersucht.

Jedoch treten in derartigen Sekundärbatterien die folgenden Schwierigkeiten auf, die einer Überwindung bedürfen.

Eine erste Schwierigkeit beruht auf der Tatsache, daß es sich bei dem Material für die negative Elektrode um eine Li-Folie oder eine aus einem Alkalimetall, das vorwiegend aus Li besteht, hergestellte Folie handelt. Dabei wandert während der Entladung der Batterie Li in Form von Li-Ionen von der negativen Elektrode zum Elektrolyten, während bei der Ladung die Li-Ionen galvanisch als metallisches Li wieder auf der negativen Elektrode abgeschieden werden. Bei Wiederholung des Ladungs- und Entladungszyklus nimmt das dabei galvanisch abgeschiedene metallische Li eine Dendritform an.

Dendritförmiges Li ist eine äußerst aktive Substanz, die den Elektrolyten zersetzt, wodurch die Eigenschaften der Batterie beim Ladungs- und Entladungszyklus beeinträchtigt werden.

Ferner dringt bei zunehmendem Wachstum eines derartigen Dendriten schließlich das galvanisch abgeschiedene metallische Li in Dendritform durch den Separator und erreicht die positive Elektrode, wo dann ein Kurzschluß eintritt. Mit anderen Worten, es besteht die Schwierigkeit, daß die Lebensdauer hinsichtlich der Ladung und Entladung kurz ist.

Eine zweite Schwierigkeit beruht auf der Tatsache, daß die positive Elektrode eine Metallchalkogen-Verbindung als Hauptkomponente enthält. Insbesondere verläuft im allgemeinen mit zunehmender Ladungs- und Entladungstiefe die Desaktivierung einer Metallchalkogen-Verbindung sehr rasch. Als Folge davon wird die Kapazität der Batterie nach mehrmaligem Wiederholen des Ladungs- und Entladungszyklus erheblich verringert, weswegen die Batterie für eine praktische Anwendung nicht mehr geeignet ist.

Um die erstgenannte Schwierigkeit zu überwinden, wurde versucht, für die negative Elektrode ein durch Calcinieren einer organischen Verbindung erhaltenes kohlenstoffhaltiges (kohleartiges) Material als Träger zu verwenden und Lithium

oder vorwiegend aus Lithium bestehende Alkalimetalle darauf aufzubringen.

Durch Verwendung einer derartigen negativen Elektrode kann die Ausfällung von Li-Dendrit verhindert werden, jedoch hat eine Batterie mit einer derartigen negativen Elektrode im Vergleich zur Primärbatterie der gleichen Größe eine wesentlich geringere Entladungskapazität. Auch die Größenordnung der Selbstentladung wird nicht notwendigerweise auf ein zufriedenstellendes Maß verringert.

Zur Überwindung der zweiten Schwierigkeit wurde vorgeschlagen, eine feste Lösung von V_2O_5 und P_2O_5 als aktive Substanz für die positive Elektrode zu verwenden (vgl. JP-A-134561/1984). Jedoch kann von der dort vorgeschlagenen Batterie nicht behauptet werden, daß sie zu einer vollständigen Lösung der vorstehenden Probleme führt, so daß ungelöste Schwierigkeiten zurückbleiben.

Zusammenfassende Darstellung der Erfindung

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, im Hinblick auf den vorstehend beschriebenen Stand der Technik eine Sekundärbatterie mit einer höheren Batteriekapazität und verbesserten Selbstentladungseigenschaften bereitzustellen.

Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht in der Bereitstellung einer nicht-wässrigen Elektrolyt-Sekundärbatterie, die die vorstehend geschilderten Schwierigkeiten löst, eine lange Lebensdauer im Hinblick auf den Ladungs- und Entladungszyklus aufweist und gleichzeitig eine hervorragende Beständigkeit gegen Selbstentladung aufweist. Diese Batterie soll unter geringen Kosten herstellbar sein.

Die Erfinder haben zur Lösung der vorgenannten Schwierigkeiten eingehende Untersuchungen über die negative Elektrode angestellt und dabei festgestellt, daß die vorstehend genannten Aufgaben gelöst werden können, indem man eine negative Elektrode mit einer auf einem Träger befindlichen aktiven Substanz bereitstellt, wobei der Träger ein Gemisch aus einem nachstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen (kohleartigen) Material und einer Legierung der aktiven Substanz und/oder einem Metall, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, umfaßt.

Insbesondere wird erfindungsgemäß ein Verfahren zur Herstellung eines Materials zur Verwendung als negative Elektrode einer Sekundärbatterie bereitgestellt, wobei das Material eine aktive Substanz und einen diese aktive Substanz tragenden Träger umfaßt, wobei das Verfahren folgende Stufen umfaßt:

- (i) Herstellen des Trägers, der folgendes umfaßt:
 - (a) 40-95 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Materials mit
 - (i) einem Atomverhältnis von Wasserstoff/Kohlenstoff von weniger als 0,15 und
 - (ii) einen durch Röntgen-Weitwinkelbeugung bestimmten Abstand der (002)-Ebenen (d_{002}) von 0,337 nm (3,37 Å) oder mehr und einer Kristallitgröße in Richtung der c-Achse von 15,0 nm (150 Å) oder weniger und
 - (b) 3 bis weniger als 60 Gew.-% eines Metalls, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, und/oder einer Legierung (A) der aktiven Substanz und
- (ii) Vereinigen des Trägers mit einer aktiven Substanz, die aus Lithium oder einer vorwiegend aus Lithium

zusammengesetzten Legierung (B) gebildet ist, unter Bildung des Elektrodenmaterials.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

Fig. 1 ist ein Längsschnitt einer Sekundärbatterie mit Knopfstruktur, die eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung darstellt.

Die Figuren 2, 4, 6, 8 und 10 stellen Graphen dar, die die Beziehung zwischen dem Ladungs/Entladungs-Zyklus und der Beibehaltung der Kapazität gemäß den erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichsbeispielen zeigen.

Die Figuren 3, 5, 7, 9 und 11 zeigen das Selbstentladungsverhalten bei Lagerung bei 20°C, wobei der Wert für die Kapazitätserhaltung gegen die verstrichenen Tage aufgetragen ist.

Beschreibung der bevorzugten Ausführungsformen

Die Besonderheit der erfindungsgemäßen Batterie besteht darin, daß die negative Elektrode die vorstehend beschriebene Beschaffenheit aufweist, während die übrigen Elemente die gleichen wie bei herkömmlichen Sekundärbatterien sein können.

In der erfindungsgemäßen negativen Elektrode handelt es sich bei der aktiven Substanz um Li oder vorwiegend aus Li zusammengesetzte Alkalimetalle. Die aktive Substanz tritt je nach Ladung und Entladung der Batterie in die negative Elektrode ein oder verläßt diese.

Der Träger für die aktive Substanz in der erfindungsgemäßen negativen Elektrode umfaßt ein Gemisch aus einem kohlenstoffhaltigen Material mit den nachstehend angegebenen

Eigenschaften [Gruppe (a)] und einem Metall, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, wie nachstehend angegeben, und/oder einer Legierung mit der aktiven Substanz [Gruppe (b)].

Zunächst wird die Gruppe (a) beschrieben.

Das in der Gruppe (a) zu verwendende kohlenstoffhaltige Material weist folgende Eigenschaften auf:

- (i) ein Atomverhältnis von Wasserstoff/Kohlenstoff (H/C) von weniger als 0,15; und
- (ii) einen durch Röntgen-Weitwinkelbeugung gemessenen Abstand der (002)-Ebenen (d_{002}) von 0,337 nm (3,37 Å) oder mehr; und eine Kristallitgröße in Richtung der c-Achse (L_c) von 15 nm (150 Å) oder weniger.

Im kohlenstoffhaltigen Material können auch andere Atome, wie Stickstoff, Sauerstoff, Halogen und dergl. in einem Anteil von vorzugsweise 7 Mol-% oder weniger, vorzugsweise 4 Mol-% oder weniger und ganz besonders 2 Mol-% oder weniger vorhanden sein. Das H/C-Verhältnis beträgt vorzugsweise weniger als 0,10, insbesondere weniger als 0,07 und ganz besonders weniger als 0,05.

Der Abstand der (002)-Ebenen (d_{002}) kann vorzugsweise 0,339-0,375 nm (3,39 bis 3,75 Å), insbesondere 0,341-0,370 nm (3,41 bis 3,70 Å), besonders bevorzugt 0,345-0,370 nm (3,45 bis 3,70 Å) und ganz besonders 0,351-0,370 nm (3,51 bis 3,70 Å) betragen. Die Kristallitgröße in Richtung der c-Achse L_c kann vorzugsweise 0,5-15 nm (5 bis 150 Å), insbesondere 1 bis 8 nm (10 bis 80 Å) und ganz besonders 1,2 bis 7 nm (12 bis 80 Å) betragen.

Wenn einer dieser Parameter, d.h. H/C, d_{002} und L_c , außerhalb der genannten Bereiche liegt, wird die Überspannung während

der Ladung und Entladung in der negativen Elektrode groß, was zur Erzeugung von Gas aus der negativen Elektrode führt, wodurch nicht nur die Sicherheit der Batterie erheblich beeinträchtigt wird, sondern auch die Eigenschaften des Ladungs- und Entladungszyklus beeinträchtigt werden.

Ferner besitzt das als Träger für die erfindungsgemäße negative Elektrode verwendete kohlenstoffhaltige Material vorzugsweise die nachstehend beschriebenen Eigenschaften.

Insbesondere beträgt der durch Raman-Spektralanalyse unter Verwendung eines Argonionen-Laserstrahls mit einer Wellenlänge von 514,5 nm (5145 Å) gemäß folgender Formel bestimmte G-Wert

$$G = \frac{\text{Integrierter Wert der Spektralintensität im Wellenzahlbereich von } 1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}}{\text{Integrierter Wert der Spektralintensität im Wellenzahlbereich von } 1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}}$$

vorzugsweise weniger als 2,5, insbesondere weniger als 2,0, besonders bevorzugt 0,2 bis weniger als 1,2 und ganz besonders 0,3 bis weniger als 1,0.

Der G-Wert ist ein Wert, der durch Division des Integrationswerts für die Spektralintensität (Flächenintensität) im Wellenzahlbereich $1580 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ durch die Flächenintensität im Wellenzahlbereich $1360 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$ in der spektralen Intensitätskurve erhalten wird, wenn ein Raman-Spektrum unter Verwendung eines Argonionen-Laserstrahls mit einer Wellenlänge von 514,5 nm (5145 Å) für das vorstehend beschriebene kohlenstoffhaltige Material aufgenommen wird. Dieser Wert entspricht einem Maß für den Graphitisierungsgrad des kohlenstoffhaltigen Materials.

Mit anderen Worten, das kohlenstoffhaltige Material weist einen kristallinen Bereich und einen nicht-kristallinen Bereich auf. Der G-Wert ist ein Parameter, der den Anteil des kristallinen Bereichs im kohlenstoffhaltigen Material angibt.

Ferner erfüllt das kohlenstoffhaltige Material, das für den Träger der erfindungsgemäßen negativen Elektrode verwendet wird, vorzugsweise die folgenden Bedingungen:

Der zweifache Abstandswert a_0 ($= 2d_{110}$) des Abstands (d_{110}) der (110)-Ebenen bei der Röntgen-Weitwinkelbeugung beträgt vorzugsweise 0,238-0,247 nm, (2,38 Å bis 2,47 Å), insbesondere 0,239-0,246 nm (2,39 Å bis 2,46 Å); die Größe L_a in Richtung der a-Achse beträgt vorzugsweise 1 nm (10 Å) oder mehr, insbesondere 1,5-15 nm (15 Å bis 150 Å) und ganz besonders 1,9 bis 7 nm (19 Å bis 70 Å).

Das vorstehend beschriebene kohlenstoffhaltige Material läßt sich erhalten, indem man allgemein eine organischen Verbindung unter einem inerten Gasstrom auf eine Temperatur von 300 bis 3000°C erwärmt, um eine Carbonisierung durchzuführen.

Spezielle Beispiele für organische Verbindungen, die als Ausgangsmaterialien verwendet werden können, sind Phenolharze; Acrylharze, wie Polyacrylnitril, Poly-(α -halogen-acrylnitril) und dergl.; halogenierte Vinylharze, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, polychloriertes Vinylchlorid und dergl.; Polyamidimidharze; Polyamidharze; konjugierte Harze, wie Polyacetylen, Poly-(p-phenylen) und dergl.; kondensierte cyclische Kohlenwasserstoffverbindungen mit 2 oder mehr monocyclischen Kohlenwasserstoffverbindungen eines 3- oder mehrgliedrigen Rings, wie Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Triphenylen, Pyren, Chrysen, Naphthacen, Picen, Perylen, Pentaphen, Pentacen und dergl.,

die miteinander kondensiert sind, oder verschiedene Pechprodukte, die vorwiegend aus einem Derivat, wie Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureamide der vorstehenden Verbindungen oder aus einem Gemisch der vorstehenden entsprechenden Verbindungen zusammengesetzt sind; kondensierte heterocyclische Verbindungen, die mindestens zwei heteromonocyclische Verbindungen von 3- oder mehrgliedrigen Ringen enthalten, wie Indol, Isoindol, Chinolin, Isochinolin, Chinoxalin, Phthalazin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Phenanthridin und dergl., die gegenseitig miteinander verbunden sind, oder daran gebunden einen oder mehrere drei- oder mehrcyclische monocyclische Kohlenwasserstoffverbindungen enthalten, Derivate der vorstehenden Verbindungen, wie Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride und Carbonsäureimide sowie Benzol- und Derivate davon, wie Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureimide, z.B. 1,2,4,5-Tetracarbonsäure, dessen Dianhydrid oder dessen Diimid; und dergl.

Ferner kann bei Verwendung eines kohlenstoffhaltigen Materials, z.B. von Ruß und dergl., als Ausgangsmaterial, dieses Material weiter erwärmt werden, um eine geeignete Carbonisierung unter Bildung eines kohlenstoffhaltigen Materials, das den Träger für die erfindungsgemäße negative Elektrode darstellt, ablaufen zu lassen.

Das im erfindungsgemäßen Träger verwendete kohlenstoffhaltige Material, d.h. das Material der Gruppe (a) besteht aus Teilchen mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von vorzugsweise 500 μm oder weniger, insbesondere 0,5 μm bis 300 μm , besonders 1 μm bis 150 μm und ganz besonders 5 μm bis 100 μm . Ferner weist eine bevorzugte Gruppe von Teilchen ein Volumenmittel der Teilchengröße von 100 μm oder weniger und eine spezifische Oberfläche von 1 m^2/g oder mehr, insbesondere ein Volumenmittel der Teilchengröße von 70 μm

oder weniger und eine spezifische Oberfläche von $3 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr, besonders bevorzugt ein Volumenmittel der Teilchengröße von $50 \text{ }\mu\text{m}$ oder weniger und eine spezifische Oberfläche von $5 \text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr und ganz besonders ein Volumenmittel der Teilchengröße von $2 \text{ }\mu\text{m}$ bis $30 \text{ }\mu\text{m}$ und eine spezifische Oberfläche von $7 \text{ m}^2/\text{g}$ bis $200 \text{ m}^2/\text{g}$ auf.

Übersteigt das Volumenmittel der Teilchengröße $500 \text{ }\mu\text{m}$ und ist die spezifische Oberfläche kleiner als $1 \text{ m}^2/\text{g}$, so kann die Kapazität und die Leistung als Elektrode gelegentlich verringert sein.

Als Träger für die erfindungsgemäße negative Elektrode wird bei deren Herstellung unter Verwendung eines Pulvers des vorstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen Materials [Gruppe (a)] und eines Pulvers eines Metalls, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist [Gruppe (b)], ein Material bevorzugt, bei dem das Volumenmittel der Teilchengröße $\mu_{(A)}$ der Gruppe (a) und das Volumenmittel der Teilchengröße $\mu_{(B)}$ die Bedingungen $\mu_{(B)} \leq \mu_{(A)}$, insbesondere die Bedingung $\mu_{(B)} \leq 1/2 \mu_{(A)}$ und ganz besonders die Bedingung $\mu_{(B)} \leq 1/5 \mu_{(A)}$ erfüllen.

Die Teilchen des vorstehenden kohlenstoffhaltigen Materials weisen feine innere Poren auf. Das Gesamtvolumen der feinen Poren beträgt vorzugsweise $1,5 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ oder mehr, insbesondere $2,0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ oder mehr, besonders bevorzugt $3,0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ und ganz besonders $4,0 \times 10^{-3} \text{ ml/g}$ oder mehr. Der durchschnittliche Radius der feinen Poren beträgt vorzugsweise $0,8$ bis 10 nm (8 bis 100 \AA), insbesondere 1 bis 8 nm (10 bis 80 \AA), besonders bevorzugt $1,2$ bis 6 nm (12 bis 60 \AA) und ganz besonders $1,4$ bis 4 nm (14 bis 40 \AA).

Das Gesamtvolumen der feinen Poren und der durchschnittliche Radius der feinen Poren werden unter Anwendung des Verfahrens

mit konstantem Volumen bestimmt, indem man die Gasmenge mißt, die von der Probe unter Gleichgewichtsdruck adsorbiert wird.

Insbesondere werden das Gesamtvolumen und der durchschnittliche Durchmesser der feinen Poren auf die nachstehend angegebene Weise bestimmt..

Das Gesamtvolumen der feinen Poren wird ermittelt, indem man das Gesamtvolumen (V_{ads}) des beim relativen Druck $P/P_0 = 0,995$ (P : Dampfdruck des adsorbierten Gases, P_0 : Sättigungsdampfdruck des adsorbierten Gases bei der Kühltemperatur) adsorbierten Stickstoffgases unter Anwendung des Verfahrens mit konstantem Volumen bestimmt, wobei angenommen wird, das die feinen Poren beispielsweise mit flüssigem Stickstoff gefüllt sind, und anschließend die Menge des in die feinen Poren eingefüllten flüssigen Stickstoffs (V_{liq}) gemäß folgender Gleichung (1) berechnet:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad (1)$$

worin P_a den Atmosphärendruck (kp/cm^2) bedeutet, T die Meßtemperatur (K) bedeutet, V_m das molekulare Volumen des adsorbierten Gases (cm^3/Mol : 34,7 für N_2) bedeutet und V_{liq} das Volumen von flüssigem Stickstoff (cm^3) bedeutet.

Anschließend wird der durchschnittliche Radius der feinen Poren (r_p) gemäß der nachstehenden Formel (2) aus dem nach der vorstehenden Formel (1) bestimmten V_{liq} -Wert und der spezifischen BET-Oberfläche (S) der Probe berechnet:

$$r_p = \frac{2 V_{liq}}{S} \quad (2)$$

Für die feinen Poren wird eine Zylinderform angenommen.

Ferner kann das im Träger für die erfindungsgemäße negative Elektrode verwendete kohlenstoffhaltige Material in Form von Fasern oder Stäben mit einem durchschnittlichen Querschnittsradius von vorzugsweise 1 mm oder weniger, insbesondere 500 μm oder weniger, besonders bevorzugt 0,2 μm bis 200 μm , noch stärker bevorzugt 0,5 μm bis 100 μm und ganz besonders 2 μm bis 50 μm vorliegen.

Außerdem ist es bevorzugt, daß diese Fasern und dergl. aus dem kohlenstoffhaltigen Material feine innere Poren aufweisen, die ähnlich wie beim teilchenförmigen kohlenstoffhaltigen Material beschaffen sind, wobei das Gesamtvolumen der feinen Poren vorzugsweise $1,5 \times 10^{-3}$ ml/g oder mehr und der Radius der feinen Poren vorzugsweise 0,8 bis 10 nm (8 bis 100 Å) betragen.

Der Träger für die aktive Substanz der erfindungsgemäßen negativen Elektrode umfaßt ein Gemisch aus dem vorstehend beschriebenen speziellen kohlenstoffhaltigen Material und als Komponente der Gruppe (b) ein Metall, das befähigt ist, mit der aktiven Substanz eine Legierung zu bilden, und/oder eine Legierung dieser Substanz. Daher werden im folgenden das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigte Metall und anschließend die Legierung der aktiven Substanz beschrieben.

Da wie vorstehend erwähnt, es sich bei der aktiven Substanz um Li oder um vorwiegend aus Li bestehende Alkalimetalle handelt, ist es im allgemeinen bevorzugt, ein Metall zu verwenden, das zur Bildung einer Legierung mit Li befähigt ist.

Beispiele für derartige Metalle sind einzelne Substanzen wie Aluminium (Al), Blei (Pb), Zink (Zn), Zinn (Sn), Bismuth (Bi), Indium (In), Magnesium (Mg), Gallium (Ga), Cadmium

(Cd), Silber (Ag), Silicium (Si), Bor (B), Gold (Au), Platin (Pt), Palladium (Pd), Antimon (Sb) und dergl. oder Legierungen davon, vorzugsweise Al, Pb, Bi und Co und insbesondere Al, Pb und Bi.

Ferner können in dem Metall, das zur Bildung einer Legierung mit Li befähigt ist, neben den vorerwähnten Metallen auch andere Elemente in einem Anteil von 50 Mol-% oder weniger, vorzugsweise 30 Mol-% oder weniger und insbesondere in einem Anteil von 10 Mol-% oder weniger enthalten sein.

Die Zusammensetzung (molare Zusammensetzung) der Legierung der aktiven Substanz wird durch Li_xM wiedergegeben (wobei x das Molverhältnis relativ zum Metall M bedeutet). Als zusätzliches Metall M können eine oder mehrere der vorstehend erwähnten Metalle eingesetzt werden. In der Legierung können neben den vorerwähnten Metallen weitere Elemente in einem Anteil von 50 Mol-% oder weniger, vorzugsweise 30 Mol-% oder weniger und insbesondere 10 Mol-% oder weniger enthalten sein.

In Li_xM erfüllt x vorzugsweise die Beziehung $0 < x \leq 9$, insbesondere die Beziehung $0,1 \leq x \leq 5$, besonders bevorzugt die Beziehung $0,5 \leq x \leq 3$ und ganz besonders die Beziehung $0,7 \leq x \leq 2$. Liegt x unterhalb dieses Bereichs, so ist der Anteil der aktiven Substanz zu gering, was die Kapazität der Batterie vermindert, während bei einem über diesen Bereich hinausgehenden Anteil die Eigenschaften des Ladungs- und Entladungszyklus der Batterie beeinträchtigt werden.

Als Legierung der aktiven Substanz (Li_xM) können eine oder mehrere Arten von Legierungen verwendet werden.

Als Metall, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, können ein oder mehrere der vorerwähnten Metalle eingesetzt werden.

Der Träger für die aktive Substanz in der erfindungsgemäßen negativen Elektrode kann auch durch Pyrolyse einer Organometallverbindung erhalten werden, die ein zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigtes Metall und ein Metall in dem Zustand enthält, bei dem sich das spezielle kohlenstoffhaltige Material in Kontakt mit der Organometallverbindung befindet. Beispiele für derartige Organometallverbindungen sind Organometallverbindungen mit einem Gehalt an Aluminium (Al), Blei (Pb), Zink (Zn), Zinn (Sn), Bismuth (Bi), Indium (In), Magnesium (Mg), Gallium (Ga), Cadmium (Cd), Silicium (Si), Antimon (Sb), Palladium (Pd), Bor (B), Silber (Ag) und dergl., vorzugsweise Organometallverbindungen mit einem Gehalt an Al, Pb und Bi und insbesondere Organometallverbindungen mit einem Gehalt an Al.

Als derartige Organometallverbindungen werden häufig Verbindungen der Formel MR_n (worin M das vorstehend beschriebene Metall und R_n einen Alkylrest, in dem n die Wertigkeit des Metalls M bedeutet) verwendet. Beispiele für Alkylreste R für die vorstehende Formel sind die Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, sec.-Butyl-, tert.-Butyl-, Pentyl- und Hexylgruppe und dergl.

Zu besonders bevorzugten Organoaluminiumverbindungen gehören Triethylaluminium, Diethylaluminiumhydrid, Tripropylaluminium, Tributylaluminium, Tripentylaluminium und dergl.

Die vorstehend beschriebenen Organometallverbindungen können allein oder als Gemisch von zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden.

Ferner können die vorerwähnten Organometallverbindungen in Form eines Gemisches mit einem geringen Anteil an anderen Organometallverbindungen verwendet werden, die Metalle enthalten, die von den zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metallen abweichen.

Der Träger zur Bildung der erfindungsgemäßen negativen Elektrode umfaßt ein Gemisch des vorstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen Materials und ein Metall, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, und/oder eine Legierung mit der aktiven Substanz, wobei der Anteil des kohlenstoffhaltigen Materials im Gemisch 40 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 93 Gew.-% und insbesondere 60 bis 90 Gew.-% betragen kann.

Der Anteil der Legierung, mit dem die aktive Substanz vermischt wird, kann vorzugsweise 3 Gew.-% bis weniger als 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis weniger als 40 Gew.-% und ganz besonders 7 Gew.-% bis weniger als 30 Gew.-% betragen.

Der Anteil des Metalls, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, im Gemisch kann vorzugsweise 3 Gew.-% bis weniger als 60 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% bis weniger als 40 Gew.-% und ganz besonders 7 Gew.-% bis weniger als 30 Gew.-% betragen.

Der Anteil des Metalls M in bezug auf das kohlenstoffhaltige Material kann vorzugsweise 3 bis 50 Gew.-%, insbesondere 5 bis 45 Gew.-% und ganz besonders 7 bis 35 Gew.-% betragen.

Als Verfahren zur Herstellung des Trägers kommen folgende Verfahren in Frage:

- (1) Verfahren, bei dem sowohl das kohlenstoffhaltige Material und die Legierung der aktiven Substanz direkt vermischt werden;
- (2) Verfahren, bei dem Li und das Metall M im Verlauf des Vermischens des kohlenstoffhaltigen Materials und des vorstehend beschriebenen Metalls M sowie von Li in eine Legierung übergeführt werden;
- (3) Verfahren, bei dem 2 oder 3 Bestandteile von kohlenstoffhaltigem Pulver und Pulver des zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metalls und/oder Pulver der Legierung der aktiven Substanz mechanisch gleichmäßig vermischt und verformt werden;
- (4) Verfahren, bei dem das Pulver des zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metalls und das Pulver der aktiven Substanz vermischt werden, und anschließend das gemischte Pulver als Kern auf seiner Oberfläche mit dem kohlenstoffhaltigen Material bedeckt und verformt wird;
- (5) Verfahren, bei dem die geschmolzene Legierung der aktiven Substanz und das Pulver des kohlenstoffhaltigen Materials gleichmäßig vermischt werden, anschließend durch Abkühlen zum Erstarren gebracht werden, und das zu einem Pulver verarbeitete Gemisch und das Pulver des Metalls, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, mechanisch vermischt und verformt werden;
- (6) Verfahren, bei dem das geschmolzene Metall, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, und das Pulver des kohlenstoffhaltigen Materials gleichmäßig vermischt werden, sodann zum Erstarren gebracht werden, und das zu einem Pulver verarbeitete erhaltene Gemisch und das Pulver der Legierung der

aktiven Substanz mechanisch vermischt und verformt werden;

- (7) Verfahren, bei dem das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigte Metall und eine Legierung der aktiven Substanz schichtförmig auf die Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials aufgebracht werden;
- (8) Verfahren, bei dem eine Organometallverbindung, die ein zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigtes Metall enthält, pyrolysiert wird, wobei gleichzeitig mit der Pyrolyse eine Carbonisierung der organischen Verbindung erfolgt; und
- (9) ein Verfahren, bei dem die beschriebene Organometallverbindung in einem Zustand pyrolysiert wird, bei dem sie in Kontakt mit dem kohlenstoffhaltigen Material steht; und dergl.

Beispiele für das vorstehend genannte direkte Mischverfahren

(1) sind: das Verfahren, bei dem das Pulver des kohlenstoffhaltigen Materials und das Pulver der Legierung der aktiven Substanz mechanisch vermischt und unter Druck verformt werden; das Verfahren, bei dem die Oberfläche des Legierungspulvers als Kern mit dem vorstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen Material bedeckt wird; das Verfahren, bei dem das kohlenstoffhaltige Pulver zugesetzt, in die geschmolzene Legierung eingemischt und sodann durch Abkühlen zum Erstarren gebracht wird; und dergl.

Beispiele für das vorerwähnte Verfahren (2) sind: das Verfahren, bei dem das Metall M, Li und das Pulver des kohlenstoffhaltigen Materials vermischt werden und anschließend die Temperatur erhöht wird, um das Metall M und Li zu schmelzen, wodurch eine Legierung in gleichmäßig vermishtem Zustand gebildet wird.

Im Fall der gemäß diesen Verfahren erhaltenen negativen Elektrode, insbesondere bei der gemäß dem vorstehenden Verfahren (2) erhaltenen negativen Elektrode, befindet sich die aktive Substanz während der Verfahrensstufen auf dem kohlenstoffhaltigen Material selbst.

Bei Bildung der Batterie unter Verwendung der vorstehend beschriebenen negativen Elektrode diffundiert die im Zustand einer Legierung vorliegende aktive Substanz in das kohlenstoffhaltige Material der negativen Elektrode, wodurch ein Zustand entsteht, bei dem sich eine bestimmte Substanzmenge auf dem Träger befindet. Das kohlenstoffhaltige Material in der negativen Elektrode kann 10 bis 90 Gew.-% der aktiven Substanz enthalten.

Die Dicke der Überzugsschicht auf der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials kann vorzugsweise durchschnittlich 50 μm oder weniger, insbesondere 0,1 bis 30 μm , besonders bevorzugt 0,2 bis 20 μm , noch mehr bevorzugt 0,5 bis 10 μm und ganz besonders 1 bis 5 μm betragen.

Als Verfahren zur Herstellung einer derartigen Überzugsschicht kann man sich der physikalischen Dampfabscheidung (PVD), des Sputtering-Verfahrens, der chemischen Dampfabscheidung (CVD), des Flammprühverfahrens und des Plasma-Flammprühverfahrens und dergl. bedienen.

Das im Träger der erfindungsgemäßen negativen Elektrode verwendete kohlenstoffhaltige Material weist die vorstehend beschriebene Überzugsschicht auf, jedoch muß nicht die gesamte Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials gleichmäßig beschichtet sein. Beispielsweise ist die Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials zu 10 bis 90 % seiner gesamten Oberfläche, insbesondere zu 20 bis 80 %, beschichtet.

besonders bevorzugt zu 30 bis 70 % und ganz besonders bevorzugt zu 40 bis 60 % beschichtet.

Im vorstehenden Verfahren (8) ist es möglich, im Mischmaterial, das die negative Elektrode darstellt, als gemischte Form des kohlenstoffhaltigen Materials und des zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metalls, die Form heranzuziehen, die beim Herstellungsverfahren, bei dem das kohlenstoffhaltige Material an den Oberflächen haftet oder die feinen Metallteilchen im Innern der kohlenstoffhaltigen Teilchen dispergiert sind, oder bei dem Verfahren, bei dem die kohlenstoffhaltigen Materialteilchen und die Metallteilchen unabhängig voneinander vorliegen, anfällt.

Zur Herstellung des den Träger darstellenden Mischmaterials gemäß dem vorstehenden Verfahren (8) kommen beispielsweise die beiden nachstehend beschriebenen Verfahrensweisen in Frage.

Beim ersten Verfahren werden die die Ausgangsprodukte darstellenden organischen Verbindungen im Zustand einer Dampfphase oder eines Nebels pyrolysiert und zur Bildung des vorstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen Materials carbonisiert. Zu diesem Zeitpunkt wird die Organometallverbindung mit einem zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metall, die sich im Zustand einer Dampfphase oder eines Nebels befindet, gleichzeitig im selben Raum pyrolysiert.

In diesem Fall können die Pyrolyse und die Carbonisierung unter einem inerten Gasstrom von N_2 , Argon und dergl. durchgeführt werden. Die Pyrolyse und Carbonisierung kann auch unter vermindertem Druck durchgeführt werden, oder es kann auch, wenn die organische Gruppe in der

Organometallverbindung eine sauerstoffhaltige Gruppe, z.B. eine Alkoxygruppe, aufweist, zur Verhinderung einer Oxidation des gebildeten Metalls die Pyrolyse und Carbonisierung unter einer reduzierenden Gasatmosphäre, z.B. Wasserstoff und dergl., vorgenommen werden.

Die Pyrolyse und Carbonisierung kann im allgemeinen bei einer Temperatur von 200 bis 1000°C und vorzugsweise von 200°C bis zum Schmelzpunkt des gebildeten Metalls durchgeführt werden.

Ferner kann nach Vornahme der vorstehenden Pyrolyse und Carbonisierung die Carbonisierung weiter fortgesetzt werden, indem man auf eine Temperatur von 1000°C bis zum Schmelzpunkt des gebildeten Metalls, vorzugsweise von 1000°C bis zu einer Temperatur von 300°C unterhalb des Schmelzpunkts des gebildeten Metalls und ganz besonders von 1000°C bis zu einer Temperatur von 500°C unterhalb des Schmelzpunkts des gebildeten Metalls erwärmt, so daß man das vorstehend beschriebene kohlenstoffhaltige Material erhält.

Das erste Verfahren kann in der Praxis insbesondere durchgeführt werden, indem man beispielsweise die vorgenannte organische Verbindung und die Organometallverbindung in der Gasphase zusammen mit einem inerten Gasstrom einspeist, das Gemisch zur Durchführung der Pyrolyse und Carbonisierung erwärmt und dadurch ein Gemisch aus kohlenstoffhaltigem Material und Metallteilchen bildet.

Nachstehend finden sich Beispiele für organische Verbindungen, die im zweiten Verfahren verwendet werden können. Hierzu gehören Celluloseharze, Acrylharze, wie Polyacrylnitril, Poly-(α -halogen-acrylnitril) und dergl.; halogenierte Vinylharze, wie Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, polychloriertes Vinylchlorid und dergl., Polyamidimidharze; Polyamidharze; beliebige

gewünschte organische Verbindungen, wie konjugierte Harze von Polacetylen, Poly-(p-phenylen) und dergl.

Das zweite Verfahren kann beispielsweise durchgeführt werden, indem man die organische Verbindung, die vorher mit der Organometallverbindung vermischt oder imprägniert worden ist, unter einem inerten Gasstrom oder unter vermindertem Druck erwärmt, um die Pyrolyse und Carbonisierung durchzuführen, wodurch ein Gemisch aus einem kohlenstoffhaltigen Material und Metallteilchen gebildet wird. Die Organometallverbindung kann auch als Lösung in einem geeigneten Lösungsmittel eingesetzt werden.

Die Pyrolyse und Carbonisierung werden unter einer inerten Gasatmosphäre im allgemeinen bei 200 bis 1000°C durchgeführt. Ferner kann anschließend die Carbonisierung fortgesetzt werden, indem man den Erwärmungsvorgang auf eine Temperatur von 1000°C bis zum Schmelzpunkt des gebildeten Metalls, vorzugsweise von 1500°C bis zu einer Temperatur von 300°C unterhalb des Schmelzpunkts des gebildeten Metalls und ganz besonders von 1600°C bis zu einer Temperatur von 500°C unterhalb des Schmelzpunkts des gebildeten Metalls unter einer inerten Gasatmosphäre bei normaler Druckerhöhung von 100 bis 1000 kPa (1 bis 10 kg/cm²) fortsetzt, um eine Kontrolle über die Bildung des kohlenstoffhaltigen Materials gemäß den nachstehenden Angaben zu erreichen.

Auf diese Weise erhält man das gemischte Material aus dem kohlenstoffhaltigen Material und dem zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metall, wobei es sich dabei um das Trägermaterial handelt.

Im vorstehenden Verfahren (9) zur Pyrolyse der Organometallverbindung in einem Zustand, wo die Organometallverbindung in Kontakt mit dem kohlenstoffhaltigen

Material steht, wird die Pyrolyse so durchgeführt, daß mindestens ein Teil der Organometallverbindung in Kontakt mit dem vorstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen Material stehen kann. Beispielsweise kann das Verfahren herangezogen werden, bei dem die Organometallverbindung im kohlenstoffhaltigen Material imprägniert vorliegt und durch Erwärmen zersetzt wird, oder das Verfahren, bei dem man die Organometallverbindung in einem organischen Lösungsmittel, das bis zur Zersetzungstemperatur der Verbindung stabil und inert ist, löst und das kohlenstoffhaltige Material in diese Lösung taucht und darin pyrolysiert. Dabei kann die Organometallverbindung im allgemeinen in einem Gewichtsverhältnis von 0,03 bis 10 Teile pro 1 Teil des kohlenstoffhaltigen Materials verwendet werden.

Bei der Erwärmungstemperatur bei der Pyrolyse handelt es sich um eine Temperatur, die den Schmelzpunkt des in der Organometallverbindung enthaltenen Metalls nicht übersteigt, vorzugsweise um eine Temperatur, die 100°C oder mehr unterhalb des Schmelzpunkts dieses Metalls liegt, und insbesondere um eine Temperatur, die 200°C oder mehr unterhalb des Schmelzpunkts des Metalls liegt. Insbesondere kann bei Verwendung einer Organoaluminiumverbindung die Pyrolysetemperatur vorzugsweise im Bereich von 150 bis 500°C, insbesondere von 200 bis 400°C und ganz besonders von 250 bis 380°C gewählt werden.

Die Erwärmungszeit hängt von der verwendeten Organometallverbindung ab, kann aber bei Verwendung einer Organoaluminiumverbindung 30 Sekunden bis 10 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 3 Stunden, besonders bevorzugt 3 Minuten bis 1 Stunde und ganz besonders 5 Minuten bis 30 Minuten betragen.

Als Atmosphäre während des Erwärmungsvorgangs wird im allgemeinen eine inerte Gasatmosphäre aus N_2 , Ar und dergl. verwendet.

Beispiele für Formen, in denen das durch Pyrolyse erhaltene Verbundmaterial vorliegen kann, ist eine Verbundmaterialform, bei dem die Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials mit dem Metall beschichtet ist, eine Verbundmaterialform, bei dem das Metall in Form von Teilchen auf der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials abgeschieden ist, oder eine Verbundmaterialform, in der beide Formen als Gemisch vorliegen. Diese Verbundmaterialformen lassen sich steuern, indem man die Herstellungsbedingungen, z.B. das Verhältnis des kohlenstoffhaltigen Materials zur Organometallverbindung, die Konzentration der Organometallverbindung, die Zersetzungstemperatur der Organometallverbindung und dergl. wählt.

Der Träger der erfindungsgemäßen negativen Elektrode kann auch elektrisch leitende Mittel, Bindemittel und dergl. neben dem kohlenstoffhaltigen Material, das an der Oberfläche mit dem zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metall und/oder der Legierung der aktiven Substanz gemäß den vorstehenden Ausführungen beschichtet ist, enthalten.

Als elektrisch leitendes Mittel können gequollener Graphit, Metallpulver und dergl. in einer Menge von im allgemeinen weniger als 50 Gew.-% und vorzugsweise weniger als 30 Gew.-% zugesetzt werden. Als Bindemittel kann ein Polyolefinharzpulver und dergl. in einer Menge von weniger als 50 Gew.-%, vorzugsweise 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis weniger als 10 Gew.-% zugesetzt werden.

Der Träger kann nach einem Verfahren hergestellt werden, bei dem das vorstehend beschriebene beschichtete kohlenstoffhaltige Material direkt oder nach Zugabe eines Bindemittels und dergl. durch Verpressen verformt wird, oder nach einem Verfahren, bei dem das vorstehend beschriebene, beschichtete kohlenstoffhaltige Material mit einem Bindemittel und dergl. vermischt, in einem Lösungsmittel gelöst oder suspendiert wird und das Gemisch durch Beschichten eines Drahtnetzes eines Stromabnehmers verformt wird.

Somit ist beim erfindungsgemäßen Verfahren mit Ausnahme des Falles, wo nur das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigte Metall verwendet wird, die aktive Substanz vorher auf dem Träger aufgebracht. Ferner ist es möglich, daß die aktive Substanz in einer gewünschten Menge auf dem Träger vorhanden ist.

Zur Herstellung der Trägerfunktion kann man sich in diesem Fall eines chemischen Verfahrens, elektrochemischen Verfahrens, physikalischen Verfahrens und dergl. bedienen. Beispielsweise ist es möglich, ein Verfahren anzuwenden, bei dem man die negative Elektrode, bei der es sich um ein aus Pulver geformtes Produkt gemäß den vorstehenden Ausführungen handelt, in eine Elektrolyten, der Li-Ionen oder Alkalimetallionen in einer vorbestimmten Konzentration enthält, taucht, und Lithium als Gegenelektrode verwendet, um eine elektrolytische Imprägnierung mit der negativen Elektrode als Anode durchzuführen.

Dabei werden Li-Ionen oder Alkalimetallionen in das kohlenstoffhaltige Material des Trägers eingebracht, und ferner sind sie zumindest in einem Teil des zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metalls und/oder der Legierung der aktiven Substanz, die hier

aufzubringen ist, enthalten. Ein derartiges Aufbringen der aktiven Substanz ist nicht auf den Träger der negativen Elektrode beschränkt, sondern kann auch am Träger der positiven Elektrode oder an beiden Elektroden vorgenommen werden.

Die Menge der aktiven Substanz, die sich erfindungsgemäß auf dem Träger der negativen Elektrode befindet, kann vorzugsweise in folgenden Bereichen liegen:

- (1) 1 bis 20 Gew.-% und insbesondere 3 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das vorstehend genannte beschichtete kohlenstoffhaltige Material; und
- (2) 1 bis 80 Mol-%, insbesondere 5 bis 60 Mol-%, besonders bevorzugt 10 bis 50 Mol-% und ganz besonders 20 bis 50 Mol-%, bezogen auf das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigte Metall.

Liegt der Anteil der auf der negativen Elektrode befindlichen aktiven Substanz unter den vorstehenden Bereichen (1) und (2), so wird der Anteil der aktiven Substanz so gering, daß sich eine Kapazitätsverminderung der Batterie ergibt, während bei einem über diesem Bereich liegenden Anteil die mit der Ladung und Entladung verbundene Volumenveränderung der negativen Elektrode so groß wird, daß ein Kontaktmangel mit einem Stromabnehmer hervorgerufen werden kann, und ferner bildet sich leicht Lithiumdendrit, was die Lebensdauer der Ladungs- und Entladungszyklen deutlich verringert.

Nachstehend wird der Aufbau einer erfindungsgemäßen Sekundärbatterie anhand von Fig. 1 erläutert. In Fig. 1 befindet sich innerhalb des Bechers (1) für die positive Elektrode, der auch als positiver Elektrodenpol dienen kann, eine positive Elektrode (2), die am Boden des positiven Bechers (1) befestigt ist. Hinsichtlich der positiven Elektrode gibt es keine speziellen Beschränkungen; sie kann

vorzugsweise z.B. eine Metallchalkogen-Verbindung enthalten, die Alkalimetallkationen, wie Li-Ionen und dergl. unter Ladungs- und Entladungsreaktionen freisetzt oder einfängt. Als derartige Metallchalkogen-Verbindungen lassen sich Oxide von Vanadium, Sulfide von Vanadium, Oxide von Molybdän, Sulfide von Molybdän, Oxide von Mangan, Oxide von Chrom, Oxide von Titan, Sulfide von Titan und komplexe Oxide, komplexe Sulfide davon und dergl. erwähnen. Vorzugsweise werden Cr_3O_8 , V_2O_5 , V_6O_{13} , VO_2 , Cr_2O_5 , MnO_2 , TiO_2 , MoV_2O_8 , TiS_2 , V_2S_5 , MoS_2 , MoS_3 , VS_2 , $\text{Cr}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{S}_2$, $\text{Cr}_{0,5}\text{V}_{0,5}\text{S}_2$ und dergl. verwendet. Auch Oxide, wie LiCoO_2 , WO_3 und dergl.; Sulfide, wie CuS , $\text{Fe}_{0,25}\text{V}_{0,75}\text{S}_2$, $\text{Na}_{0,1}\text{CrS}_2$ und dergl.; Phosphinschwefel-Verbindungen, wie NiPS_3 , FePS_3 und dergl.; und Selenverbindungen, wie VSe_2 , NbSe_3 und dergl., können ebenfalls verwendet werden.

Bei der positiven Elektrode kann es sich auch um ein aus einem Pulver eines amorphen Materials oder eines Verbundmaterials aus Lithium und den vorstehenden Verbindungen geformtes Produkt handeln. Das amorphe Material umfaßt V_2O_5 und P_2O_5 .

Die Bezeichnung amorphes Material bezieht sich erfindungsgemäß auf einen Zustand, bei dem durch Röntgenbeugung kein Beugungspeak auf der Basis von V_2O_5 -Kristallen beobachtet wird.

Ein derartiges amorphes Material kann durch Anwendung üblicher Schmelz-Abschreck-Verfahren hergestellt werden.

Die erfindungsgemäße positive Elektrode wird auf die nachstehend beschriebene Weise hergestellt. Zunächst wird die vorstehend genannte Metallchalkogen-Verbindung, wie Mangandioxid und dergl., zu einem Pulver von vorbestimmten Teilchengrößen pulverisiert. Im allgemeinen wird ein Pulver

mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 3 bis 100 μm bevorzugt. Anschließend wird das Pulver mit einer gewünschten Menge eines Bindemittels, das in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst oder dispergiert ist, versetzt. Beide Bestandteile werden gründlich geknetet und getrocknet. Als Bindemittel können Polytetrafluorethylen, Olefinharze, wie Polyethylen, Polypropylen und dergl., oder Polystyrol verwendet werden. Ist der Anteil des Bindemittels zu groß, so wird der elektrische Widerstand der erhaltenen positiven Elektrode unzureichend groß, während bei einem zu geringen Anteil keine Bindungswirkung erzielt wird. Daher ist es im allgemeinen bevorzugt, daß dieser Anteil im Bereich von 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Pulvergewicht der Metallchalkogen-Verbindung, liegt.

Das erhaltene verknetete Produkt wird zu Pellets oder einer Platte von gewünschter Dicke verformt und auf einem Metalldrahtnetz oder gelochtem Metall und dergl. aus rostfreiem Stahl, Nickel und dergl., befestigt, wodurch eine relativ poröse positive Elektrode entsteht.

Eine derartige positive Elektrode (2) und die negative Elektrode (4) sind einander gegenüber angeordnet und durch einen dazwischen angeordneten Separator (3) getrennt.

Der Separator (3) zur Aufnahme des Elektrolyten umfaßt ein Faservlies aus einem Material mit hervorragendem Flüssigkeitslagerungsvermögen, z.B. aus Polyolefinharzen. Der Separator (3) wird mit einem nicht-wäßrigen Elektrolyten in einer gewünschten Konzentration imprägniert, wobei es sich beispielsweise um LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 und dergl. in Lösung in einem aprotischen organischen Lösungsmittel, wie Propylencarbonat, 1,3-Dioxolan, 1,2-Dimethoxyethan und dergl., handelt.

Ferner ist es möglich, einen festen Elektrolyten, z.B. Polyethylenoxid, Polyphosphazen, β -Aluminiumoxid und dergl., dazwischen anzuordnen, der als Leiter für Li- oder Alkalimetallionen zwischen der positiven Elektrode und der negativen Elektrode dient.

Die negative Elektrode (4) weist eine aktive Substanz auf, die sich auf einem Träger befindet, der ein Material umfaßt, das durch Beschichten der Oberfläche des kohlenstoffhaltigen Materials mit den vorstehend beschriebenen Eigenschaften mit einem zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metall und/oder einer Legierung der aktiven Substanz erhalten worden ist. Die negative Elektrode ist im negativen Becher (5), der als negativer Elektrodenpol dient, befestigt.

Die positive Elektrode (2), der Separator (3) und die negative Elektrode (4) stellen insgesamt die stromerzeugenden Elemente dar. Diese stromerzeugenden Elemente befinden sich innerhalb eines Batteriegehäuses, das den positiven Elektrodenbecher (1) und den negativen Elektrodenbecher (5) unter Bildung der Batterie umfaßt.

Das Bezugszeichen (6) bezeichnet eine isolierende Packung zur Trennung der positiven und der negativen Elektrode. Die Batterie ist verschlossen, wobei die Öffnung des positiven Elektrodenbeckers (1) in Richtung nach innen gebogen ist.

Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie setzt während der Entladung an der negativen Elektrode auf dem Träger befindliche Li-Ionen (oder vorwiegend aus Li bestehende Alkalimetallionen) frei. Während der Ladung werden Li-Ionen am Träger der negativen Elektrode durch eine Dotierung mit Li-Ionen in das kohlenstoffhaltige Material im Träger

transportiert, und Li-Ionen reichern sich in der Legierung der Überzugsschicht an.

Durch derartige Transport- und Freisetzungsvorgänge von Li-Ionen wird der Ladungs- und Entladungszyklus der Batterie wiederholt.

Die erfindungsgemäße Sekundärbatterie, die einen Träger aufweist, der ein durch Beschichten der Oberfläche des vorstehend beschriebenen kohlenstoffhaltigen Materials mit einem zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metall und/oder einer Legierung der aktiven Substanz für die negative Elektrode umfaßt, kann einen großen Anteil der aktiven Substanz auf der negativen Elektrode als Träger aufweisen. Sie ermöglicht eine glatte Durchführung von wiederholten Transport- und Freisetzungsvorgängen während der Ladung und Entladung. Der innere Widerstand der Batterie ist dabei gering. Es ergeben sich hervorragende Ladungseigenschaften bei einer im Vergleich zum Stand der Technik größeren Kapazität und einer hohen Leistung.

Erfindungsgemäß werden die Elementaranalyse, die Röntgen-Weitwinkelbeugung und das Elektronenspin-Resonanzspektrum auf folgende Weise bestimmt.

[Elementaranalyse]

Eine Probe wird etwa 15 Stunden bei 120°C unter Vakuum getrocknet. Anschließend wird die Probe auf eine heiße Platte in einem Trockenschrank gebracht und 1 Stunde bei 100°C unter Vakuum getrocknet. Ein Teil der getrockneten Probe wird unter Argonatmosphäre in einen Aluminiumbecher gebracht. Der Kohlenstoffgehalt wird aufgrund des Gewichts des während des Verbrennungsvorgangs entwickelten CO_2 bestimmt, während der Wasserstoffgehalt aufgrund des Gewichts des während der

Verbrennung entwickelten H_2O bestimmt wird. In den folgenden Beispielen wird das Elementaranalysen-Bestimmungsgerät Perkin-Elmer Modell 240 C verwendet.

[Weitwinkel-Röntgenbeugung]

- (1) d_{002} , der Abstand der (002)-Ebenen und d_{110} , der Abstand der (110)-Ebenen:

Ein Pulver des kohlenstoffhaltigen Materials (flockiges kohlenstoffhaltiges Material wird in einem Achat-Mörser zerkleinert) wird zusammen mit etwa 15 Gew.-% Pulver einer internen Standardsubstanz, nämlich hochreinem Siliciumpulver von Standardqualität für die Röntgenanalyse, in eine Probenzelle gebracht. Ein Röntgen-Weitwinkelbeugungsspektrum wird mit monochromatischer $CuK\alpha$ -Strahlung eines Graphit-Monochromators aufgenommen. Anstelle von Korrekturen mit dem Lorentz-Faktor, dem Polarisationsfaktor, dem Absorptionsfaktor und dem Atomstreuungsfaktor wird das folgende einfache und zweckmäßige Verfahren angewandt. Es wird eine Basislinie für die Abtastkurven entsprechend den Beugungen an den (002)- und (110)-Ebenen gezogen. Die aus der Basislinie berechneten wesentlichen Intensitäten werden aufgetragen. Man erhält korrigierte Kurven für die (002)- und (110)-Ebenen. In $2/3$ der Peakhöhe jeder Kurve wird eine Winkelachse gezogen. Der Mittelpunkt der Geraden, die durch die beiden Punkte definiert ist, wo eine Gerade parallel zu dieser Winkelachse die Abtastkurve schneidet, wird erhalten. Der Mittelpunktswinkel wird mit dem internen Standard korrigiert. Man erhält den doppelten Wert des Beugungswinkels. Dieser Wert und die Wellenlänge der $CuK\alpha$ -Strahlung, λ , wird in die folgenden beiden Gleichungen des Bragg-Gesetzes eingesetzt, wodurch man d_{002} und d_{110} erhält:

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad [\text{\AA}];$$

$$d_{110} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta'} \quad [\text{\AA}];$$

worin

λ : 1,5418 Å

θ, θ' : Beugungswinkel entsprechend d_{002} oder d_{110} .

(2) Kristallitgröße in den c- und a-Achsen L_c und L_a :

Die Halbwertsbreite β auf halber Peakhöhe der einzelnen korrigierten Abtastkurven gemäß (1) wird bestimmt. Dieser Wert wird in die folgenden Gleichungen eingesetzt:

$$L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad [\text{\AA}];$$

$$L_a = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta'} \quad [\text{\AA}];$$

Verschiedene Werte können für den Formfaktor K eingesetzt werden, erfindungsgemäß wird aber $K = 0,90$ verwendet. Bezüglich der Bedeutungen von λ, θ und θ' wird auf den vorstehenden Abschnitt verwiesen.

[Linienbreite zwischen Peaks im ersten Differential des Elektronenspin-Absorptionsresonanzspektrums: ΔH_{pp}]

Das erste Differential des Elektronenspin-Absorptionsresonanzspektrums wurde mit einem JEOL JES-FE 1X ESR-Spektrometer in der X-Bande gemessen. Ein Pulver des kohlenstoffhaltigen Materials (flockiges kohlenstoffhaltiges Material wird in einem Achat-Mörser zu einem Pulver

zerkleinert) wird in ein Kapillarrohr (Innendurchmesser: 1 mm), das sich in einem ESR-Rohr (Außendurchmesser: 5 mm) befindet, gegeben. Das magnetische Radiofrequenzfeld wird um einen Betrag von 6,3 Gauss moduliert. Sämtliche Verfahren werden bei 23°C in Luft durchgeführt. Der Wert der Linienbreite zwischen den Peaks im ersten Differential des Absorptionsspektrums (ΔH_{pp}) wird durch Vergleich mit einer Standardprobe von Mn^{2+}/MgO bestimmt.

Beispiele

Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele erläutert.

Beispiel 1

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

5 g MnO_2 -Pulver, das bei 470°C calciniert worden war, und 0,5 g pulverförmiges Polytetrafluorethylen wurden verknetet. Das verknetete Produkt wurde durch Walzenverformung zu einer Folie mit einer Dicke von 0,4 mm verformt.

Eine Seite dieser Folie wurde auf ein Netz aus rostfreiem Stahl von 0,1 mm Drahtdurchmesser und einer Maschengröße von 60 mesh, bei dem es sich um einen Stromabnehmer handelt, aufgepreßt. Man erhielt eine positive Elektrode.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

108 g o-Cresol, 32 g p-Formaldehyd und 240 g Ethylcellosolve wurden zusammen mit 10 g Schwefelsäure in einen Reaktor gegeben. Die Umsetzung wurde 4 Stunden bei 115°C unter Rühren durchgeführt. Nach beendeter Umsetzung wurde das Reaktionsgemisch durch Zugabe von 17 g $NaHCO_3$ und 30 g Wasser

neutralisiert. Sodann wurde das Reaktionsgemisch unter Rühren mit hoher Drehzahl in 2 Liter Wasser gegossen. Das ausgefällte Produkt wurde filtriert und getrocknet. Man erhielt 115 g eines linearen, hochmolekularen Novolak-Harzes.

225 g des vorstehenden Novolak-Harzes und 25 g Hexamin wurden in ein 500 ml fassendes Achat-Gefäß gegeben, das ferner mit 5 Achat-Kugeln von 30 mm Durchmesser und 10 Achat-Kugeln von 20 mm Durchmesser versetzt war. Das Gefäß wurde in eine Kugelmühle eingesetzt. Sodann wurde 20 Minuten zerkleinert und vermischt.

Das auf diese Weise erhaltene Mischpulver aus dem Novolak-Harz und Hexamin wurde einer 3-stündigen Erwärmungsbehandlung in N_2 -Gas von $250^{\circ}C$ unterworfen. Das wärmebehandelte Produkt wurde in einen elektrischen Heizofen gebracht. Die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von $200^{\circ}C/$ Stunde auf $950^{\circ}C$ erhöht, wobei N_2 -Gas in einer Geschwindigkeit von 200 Liter/Std. pro 1 kg des wärmebehandelten Produkts eingeleitet wurde. Die Calcinierung wurde 1,5 Stunden unter Beibehaltung dieser Temperatur durchgeführt. Anschließend ließ man das Produkt abkühlen.

Nach der Calcinierung wurde das Material in einen weiteren Elektroofen gebracht, mit einer Heizgeschwindigkeit von $25^{\circ}C/min$ auf eine Temperatur von $2000^{\circ}C$ erwärmt und zur Durchführung der Carbonisierung weitere 1,5 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

Das auf diese Weise erhaltene carbonisierte Produkt wurde in ein 250 ml fassendes Achat-Gefäß gebracht, in das ferner eine Achat-Kugel von 30 mm Durchmesser, 3 Achat-Kugeln von 25 mm Durchmesser und 9 Achat-Kugeln von 20 mm Durchmesser gegeben wurden. Das Gefäß wurde in eine Kugelmühle eingesetzt. Ein 10-minütiger Zerkleinerungsvorgang wurde durchgeführt. Nach

Zugabe von 4 Achat-Kugeln von 20 mm Durchmesser wurde der Zerkleinerungsvorgang weitere 25 Minuten fortgesetzt.

Das erhaltene kohlenstoffhaltige Material wies bei der Elementaranalyse, der Weitwinkel-Röntgenbeugung, bei der Aufnahme des Raman-Spektrums und dergl. folgende Eigenschaften auf:

Wasserstoff/Kohlenstoff-Atomverhältnis = 0,4
 $d_{002} = 0,366 \text{ nm}$ ($3,66 \text{ \AA}$) $L_c = 1,30 \text{ nm}$ ($13,9 \text{ \AA}$)
 $a_0(2d_{110}) = 0,242 \text{ nm}$ ($2,42 \text{ \AA}$)
 $L_a = 2,1 \text{ nm}$ ($21,0 \text{ \AA}$), G-Wert: 1,0.

Das Pulver dieses kohlenstoffhaltigen Materials (durchschnittliche Teilchengröße: 15 \mu m) wurde mit 10 Gew.-% eines Pulvers einer Li/Al-Legierung $< 45 \text{ \mu m}$ (330 mesh) mit einem Gehalt an 18,4 Gew.-% Li vermischt.

Nach dem Vermischen des Gemisches mit 7 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 \mu m wurde das Gemisch zu einem Träger in Form von Pellets mit einer Dicke von $0,5 \text{ mm}$ verpreßt.

Sodann wurden die Pellets in einen Elektrolyten mit einer Li-Ionenkonzentration von 1 Mol/Liter getaucht und einer Elektrolysebehandlung unterzogen, wobei die Pellets als Anode und metallisches Li als Kathode verwendet wurden. Die Bedingungen bei der Elektrolysebehandlung waren: Badtemperatur 20°C , Stromdichte $0,5 \text{ mA/cm}^2$ und 10 Stunden.

Durch diese Behandlung wurden, zusammen mit dem bereits vorher in der Li-Al-Legierung enthaltenen Li, 10. mAh Li auf den Träger (Pellet) aufgebracht.

(3) Aufbau einer Batterie

In einem positiven Elektrodenbecher aus rostfreiem Stahl wird die vorstehende positive Elektrode befestigt, wobei sich der Stromabnehmer an der Unterseite befindet. Sodann wird ein Polypropylen-Faservlies als Separator befestigt, der mit einem nicht-wässrigen Elektrolyten, in dem LiClO_4 in einer Konzentration von 1 Mol/Liter in Propylencarbonat gelöst ist, imprägniert. Anschließend wird die vorstehende negative Elektrode darin befestigt, wodurch man ein Stromerzeugungselement erhält.

Vor dem Einbau in die Batterie wurde die positive Elektrode einer Elektrolysebehandlung unterworfen, wobei man die positive Elektrode als Anode und das Lithium als Kathode in einen Li-Ionen-Elektrolyten mit einer Konzentration von 1 Mol/Liter tauchte. Die Elektrolysebehandlung wurde unter den Bedingungen einer Badtemperatur von 20°C , einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA/cm}^2$ und einer Elektrolysezeit von 25 Stunden durchgeführt, bis sich Li mit einer Kapazität von 16,0 mAh auf der positiven Elektrode befand.

Auf diese Weise wurde die knopfförmige Sekundärbatterie gemäß Fig. 1 hergestellt.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurden nach vorheriger Durchführung eines Entladungs-Ladungs-Entladungs-Vorgangs und nach mehrmaligem Laden und Entladen eine Ladung bei konstanter Spannung und eine Entladung bei konstantem Widerstand von $20 \text{ K}\Omega$ mit 3,5 bis 2 V wiederholt. Die Beibehaltung der Kapazität der Batterie bei den einzelnen Zyklen wurde für jeden Zyklus gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 gezeigt.

Ferner wurde ein Selbstentladungstest bei Lagerung bei 20°C durchgeführt. Die Beibehaltung der Kapazität in bezug zur Kapazität vor der Lagerung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 3 zusammengestellt.

Vergleichsbeispiel 1

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Auf ähnliche Weise wie in Beispiel 1 wurde unter alleiniger Verwendung des kohlenstoffhaltigen Materials ein Träger (Pellet) ohne Zugabe von LiAl-Legierungspulver hergestellt. Die Elektrolysebehandlung wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 unter Aufbringung von Li durchgeführt. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 2 und 3 zusammengestellt.

Beispiel 2

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Ein Pulver eines kohlenstoffhaltigen Materials wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

Das pulverförmige kohlenstoffhaltige Material (durchschnittliche Teilchengröße: $15\text{ }\mu\text{m}$) wurde mit 10 Gew.-% Al-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: $5\text{ }\mu\text{m}$) vermischt. Nach Vermischen des Gemisches mit 5 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $5\text{ }\mu\text{m}$ wurde das erhaltene Gemisch zu einem Träger in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurde eine Ladung bei konstanter Stromstärke von $250\text{ }\mu\text{A}$ bis zum Erreichen einer Batteriespannung von 3,3 V durchgeführt. Sodann wurden bei konstanter Stromstärke von $250\text{ }\mu\text{A}$ vorbereitende Ladungs- und Entladungsvorgänge in 5 Zyklen unter einer Potentialregulierung von 3,3 V für die Obergrenze und 1,8 V für die Untergrenze vorgenommen. Die Entladungskapazität beim 5. Zyklus betrug 12 mAh bei

Einstellung der Endspannung auf 2,0 V. Diese Kapazität wurde als die anfängliche Kapazität bezeichnet.

Sodann wurden für eine Bewertung der Ladungs- und Entladungszyklen bei großer Stromstärke Ladungs- und Entladungsvorgänge bei einer konstanten Stromstärke von 1 mA unter einer Potentialregulierung von 3,3 V für die Obergrenze und 1,8 V für die Untergrenze durchgeführt. Die Beibehaltung der Entladungskapazität in bezug zur ursprünglichen Kapazität wurde für die Zyklen bewertet, wobei die Endspannung in den jeweiligen Zyklen auf 2,0 V eingestellt wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 gezeigt.

Ferner wurde ein Test zur Bewertung der Selbstentladung während einer Lagerung bei 20°C durchgeführt. Die Beibehaltung der Kapazität in bezug zur Kapazität vor der Lagerung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 5 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 2

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf ähnliche Weise wie in Beispiel 2 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials wurde eine negative Elektrode auf die gleiche Weise wie in Beispiel 2 hergestellt, mit der Ausnahme, daß kein Al-Pulver verwendet wurde.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 2 gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 4 und Fig. 5 gezeigt. Die anfängliche Kapazität betrug 8 mAh.

Beispiel 3

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Ein Pulver eines kohlenstoffhaltigen Materials wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

Dieses pulverförmige kohlenstoffhaltige Material (durchschnittliche Teilchengröße: 15 μm) wurde mit 7,5 Gew.-% einer Li/Al-Legierung in Pulverform (<330 mesh) mit einem Gehalt an 18,4 Gew.-% Li und 7,5 Gew.-% Al-Metallpulver (<75 μm (200 mesh)) vermischt.

Nach dem Vermischen des Gemisches mit 7 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 μm wurde das Gemisch unter Bildung eines Trägers in Form von Pellets mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

Sodann wurden die Pellets in einen Elektrolyten mit einer Li-Ionenkonzentration von 1 Mol/Liter getaucht und einer Elektrolysebehandlung unterworfen, wobei die Pellets als Anode und metallisches Li als Kathode verwendet wurden. Folgende Bedingungen der Elektrolysebehandlung wurden angewandt: Badtemperatur 20°C, Stromdichte 0,5 mA/cm² und 13,5 Std.

Durch diese Behandlung wurden - zusammen mit dem vorher in der Li/Al-Legierung enthaltenen Li - 15 mAh Li auf den Träger (Pellet) aufgebracht.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1. zusammengebaut, mit der Ausnahme, daß die Elektrolysebehandlung bei einer Badtemperatur von 20°C, einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² und einer Elektrolysezeit von 7 Stunden durchgeführt wurde. Man erhielt Li mit einer Kapazität von 2,0 mAh auf der positiven Elektrode.

(4) Eigenschaften einer Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 und Fig. 7 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 3

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf ähnliche Weise wie in Beispiel 3 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials wurde ein Träger (Pellet) ohne Zugabe von Li/Al-Legierung in Pulverform und Al-Pulver hergestellt. Die Elektrolysebehandlung wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 durchgeführt. Man erhielt eine negative Elektrode mit aufgebrachtem Li.

(3) Zusammenbau der Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 3 gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 6 und Fig. 7 gezeigt.

Beispiel 4

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

Die erhaltene positive Elektrode wurde in einen Li-Ionenelektrolyten in einer Konzentration von 1 Mol/Liter getaucht und anschließend einer Elektrolysebehandlung unterworfen, wobei die positive Elektrode als Anode und metallisches Lithium als Kathode dienten.

Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C und einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² durchgeführt, bis 4 mAh Li auf der positiven Elektrode aufgebracht waren.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Cellulosepulver wurde in einen elektrischen Heizofen gebracht. Die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von 200°C/Std. auf 950°C erhöht, wobei N₂-Gas in einer Geschwindigkeit von 200 Liter/Stunde pro 1 kg des wärmebehandelten Produkts durchgeleitet wurde. Diese Temperatur wurde 1 weitere Stunde zur Durchführung der Calcinierung aufrechterhalten, wonach man das Produkt abkühlen ließ. Sodann wurde das Material nach der Calcinierung in einen weiteren Elektroofen gebracht. Die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von 25°C/min auf 1800°C angehoben. Diese Temperatur wurde 1 weitere Stunde zur Durchführung der Carbonisierung aufrechterhalten.

Das auf diese Weise erhaltene kohlenstoffhaltige Material wies bei der Elementaranalyse, bei der Weitwinkel-Röntgenbeugung und bei der Raman-Spektralanalyse die nachstehend angegebenen Eigenschaften auf. Die Teilchengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche wurden nach dem BET-Verfahren ermittelt.

Wasserstoff/Kohlenstoff-Atomverhältnis = 0,05

$d_{002} = 0,357 \text{ nm (3,57 \text{ \AA})}$; $L_c = 2,1 \text{ nm (21 \text{ \AA})}$

$a_0(2d_{110}) = 0,241 \text{ nm (2,41 \text{ \AA})}$ $L_a = 2,3 \text{ nm (23 \text{ \AA})}$

G-Wert: 0,7

Volumenmittel der Teilchengröße = 10,7 μm

Spezifische BET-Oberfläche = 28 m²/g.

Anschließend wurde das pulverförmige kohlenstoffhaltige Material [Gruppe (a)] mit 10 Gew.-% Aluminiumpulver mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von 5 μm [Gruppe (b)]

vermischt. Sodann wurden 5 Gew.-% Polyethylenpulver mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von $5\text{ }\mu\text{m}$ zugemischt. Das erhaltene Gemisch wurde zu einem Träger in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

Der auf diese Weise erhaltene Träger wurde in einen Li-Ionen-Elektrolyten mit einer Konzentration von 1 Mol/Liter getaucht. Eine Elektrolysebehandlung wurde mit diesem Träger als Anode und metallischem Lithium als Kathode durchgeführt. Die Elektrolysebehandlung erfolgte bei einer Badtemperatur von 20°C und einer Stromdichte von $0,5\text{ mA/cm}^2$, bis 12 mAh Li auf den Träger aufgebracht waren. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurde ein Ladungs- und Entladungsvorgang bei einer konstanten Stromstärke von $500\text{ }\mu\text{A}$ unter einer Potentialregulierung der Batteriespannung von 3,3 V für die Obergrenze und 1,8 V für die Untergrenze wiederholt durchgeführt. Es wurde eine Bewertung des Ladungs- und Entladungszyklus durchgeführt, indem das Verhalten der Batterie beim 5. Zyklus und beim 100. Zyklus festgestellt wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Ferner ließ man die Batterie nach Beendigung des 6. Zyklus mit geöffneten Stromkreis 20 Tage bei 90°C stehen. Anschließend wurde eine Entladung vorgenommen. Das Verhalten der Batterie beim 6. Zyklus wurde mit dem Verhalten des

vorhergehenden 5. Zyklus verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 4

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Li wurde aufgebracht.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials [Gruppe (a)] wurde ein Träger auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß kein Al-Pulver [Gruppe (b)] aufgebracht wurde. Darauf wurde Li aufgebracht. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 4 gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Beispiel 5

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt. Li wurde darauf aufgebracht.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Das auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellte pulverförmige kohlenstoffhaltige Material [Gruppe (a)] wurde mit 15 Gew.-% pulverförmiger Li/Al-Legierung (Volumenmittel der Teilchengröße 3 μm) mit einem Li-Gehalt von 18,4 Gew.-% vermischt. Sodann wurde mit 7 Gew.-% Polyethylenpulver mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von 2 μm vermischt. Sodann wurde das Material zu einer negativen Elektrode in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 wurde eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art hergestellt.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden auf ähnliche Weise wie in Beispiel 4 gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Beispiel 6

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 hergestellt. Auf die positive Elektrode wurden durch die gleiche Elektrolysebehandlung wie in Beispiel 4 10 mAh Li aufgebracht.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Pulverförmiges Phenolharz wurde in einen elektrisch beheizten Ofen gebracht. Die Temperatur wurde mit einer Geschwindigkeit von 200°C/Stunde auf 1000°C erwärmt, wobei N₂-Gas mit einer Geschwindigkeit von 200 Liter/Stunde pro 1 kg des wärmebehandelten Produkts durchgeleitet wurde. Die genannte Temperatur wurde 1 weitere Stunde zur Durchführung einer Calcinierung aufrechterhalten. Anschließend ließ man das Produkt abkühlen.

Sodann wurde das Material nach der Calcinierung in einen weiteren elektrischen Ofen gebracht, worin die Temperatur mit einer Geschwindigkeit von 25°C/Min. auf 2100°C angehoben wurde. Diese Temperatur wurde 1 weitere Stunde zur Durchführung einer Carbonisierung aufrechterhalten.

Das auf diese Weise erhaltene kohlenstoffhaltige Material wies bei der Elementaranalyse, bei der Weitwinkel-Beugungsanalyse und bei der Raman-Spektralanalyse die nachstehend angegebenen Eigenschaften auf. Die Teilchengrößenverteilung und die spezifische Oberfläche wurden nach dem BET-Verfahren bestimmt.

Wasserstoff/Kohlenstoff-Atomverhältnis = 0,04

$d_{002} = 0,359 \text{ nm (3,59 \text{ \AA})}$, $L_c = 1,5 \text{ nm (15 \text{ \AA})}$

$a_0(2d_{110}) = 0,242 \text{ nm (2,42 \text{ \AA})}$, $L_a = 0,227 \text{ nm (22,7 \text{ \AA})}$

G-Wert = 0,8

Volumenmittel der Teilchengröße = 15,2 μm

Spezifische BET-Oberfläche = 18 m^2/g .

Anschließend wurde das pulverförmige kohlenstoffhaltige Material [Gruppe (a)] mit 7,5 Gew.-% Aluminiumpulver mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von 5 μm [Gruppe (b)] und 7,5 Gew.-% Li/Al-Legierung (Li-Gehalt: 18,5 Gew.-%, Volumenmittel der Teilchengröße: 5 μm) [Gruppe (b)] vermischt. Nach Zumischen von 5 Gew.-% Polyethylenpulver mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von 5 μm wurde das erhaltene Gemisch zu einem Träger in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 4 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 4 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 5

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 hergestellt. Auf die positive Elektrode wurden nach dem gleichen Elektrolysebehandlungsverfahren wie in Beispiel 4 16 mAh Li aufgebracht.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials [Gruppe (a)] wurde ein Träger wie in Beispiel 6 hergestellt, mit der Ausnahme, daß kein Al-Pulver und kein Li/Al-Legierungspulver [Gruppe (b)] zugesetzt wurden.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 6 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Batterieeigenschaften wurden unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 6 gemessen. Man erhielt die in den Tabellen 1 und 2 gezeigten Ergebnisse.

Tabelle 1

	5. Zyklus				100. Zyklus		Entladungsmenge beim 100. Zyklus
	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Entladungsmenge beim 5. Zyklus (%)
Beispiel 4	13,7	13,5	98,5	13,7	13,4	97,8	99,3
Vergleichs- beispiel 4	8,6	8,4	97,6	8,6	8,2	95,4	97,6
Beispiel 5	11,7	11,5	98,3	11,7	11,4	97,4	99,1
Beispiel 6	12,3	12,1	98,4	12,3	12,0	97,6	99,2
Vergleichs- beispiel 5	8,5	8,3	97,6	8,5	8,1	95,3	97,6

Tabelle 2

	5. Zyklus			6. Zyklus (Entladung nach 90-tägiger Ladung)			Entladungsmenge beim 6. Zyklus
	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Entladungsmenge beim 5. Zyklus (%)
Beispiel 4	13,7	13,5	98,5	13,7	13,0	94,9	96,3
Vergleichs- beispiel 4	8,6	8,4	97,6	8,6	7,7	89,5	91,7
Beispiel 5	11,7	11,5	98,3	11,7	11,1	94,9	96,5
Beispiel 6	12,3	12,1	98,4	12,3	11,6	94,3	95,9
Vergleichs- beispiel 5	8,5	8,3	97,6	8,5	7,6	89,4	91,6

Beispiel 7

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Teilchen von kristalliner Cellulose wurden in einen elektrischen Ofen gebracht und unter einem N_2 -Gasstrom mit einer Heizgeschwindigkeit von $200^\circ C/$ Stunde auf $1000^\circ C$ erwärmt. Die Temperatur von $1000^\circ C$ wurde 1 Stunde aufrechterhalten. Sodann ließ man die Teilchen abkühlen und brachte sie in einen weiteren elektrischen Ofen, worin unter einem N_2 -Gasstrom unter einer Heizgeschwindigkeit von $1000^\circ C/$ Stunde eine Erwärmung auf $1800^\circ C$ vorgenommen wurde. Die Temperatur von $1800^\circ C$ wurde 1 Stunde beibehalten.

Das auf diese Weise erhaltene kohlenstoffhaltige Material wurde in ein 500 ml fassendes Achat-Gefäß gebracht. 2 Achat-Kugeln von 30 mm Durchmesser, 6 Achat-Kugeln von 25 mm Durchmesser und 16 Achat-Kugeln von 20 mm Durchmesser wurden zugegeben. Sodann wurde eine 3-minütige Zerkleinerung durchgeführt.

Das erhaltene kohlenstoffhaltige Material zeigt bei der Elementaranalyse, der Röntgen-Weitwinkelbeugung, der Messung der Teilchengrößenverteilung, der spezifischen Oberfläche und dergl. folgende Eigenschaften:

Wasserstoff/Kohlenstoff-Atomverhältnis = 0,04

$d_{002} = 0,359 \text{ nm}$ ($3,59 \text{ \AA}$), $L_c = 1,4 \text{ nm}$ (14 \AA)

$a_0(2d_{110}) = 0,241 \text{ nm}$ ($2,41 \text{ \AA}$), $L_a = 2,5 \text{ nm}$ (25 \AA)

Volumenmittel der Teilchengröße = $35,8 \text{ \mu m}$

Spezifische BET-Oberfläche = $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Die Teilchen des kohlenstoffhaltigen Materials wurden auf den Substratträger einer Vakuumbedampfungsvorrichtung gebracht. Al-Teilchen wurden als Verdampfungsquelle verwendet. Die Verdampfungsquelle wurde unter Vakuum erwärmt, bis Al-Dampf auf einer Seite auf der Oberfläche der vorstehend beschriebenen Teilchen des kohlenstoffhaltigen Materials aufgebracht waren.

Somit erhielt man ein Material mit einer dünnen Al-Metallschicht mit einer Dicke von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$, die auf die Oberfläche der auf die vorstehend beschriebene Weise erhaltenen Teilchen des kohlenstoffhaltigen Materials aufgebracht war.

Sodann wurden 7 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $5\text{ }\mu\text{m}$ zugemischt. Das Gemisch wurde zu einem Träger in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

Anschließend wurde das Trägerpellet in einen Elektrolyten von Li-Ionen mit einer Konzentration von 1 Mol/Liter getaucht. Eine Elektrolysebehandlung wurde durchgeführt, wobei dieses Pellet als Anode und metallisches Li als Kathode diente. Die Elektrolyse wurde bei einer Badtemperatur von 20°C , einer Stromdichte von $0,5\text{ mA/m}^2$ durchgeführt, bis 15 mAh Li auf den Träger aufgebracht waren. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

Die positive Elektrode wurde der gleichen Elektrolysebehandlung wie die negative Elektrode unterworfen, bevor der Einbau in die Batterie erfolgte, wobei Li in einer Kapazität von 3,0 mAh aufgebracht wurde. Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C, einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² und einer Elektrolysezeit von 10 Stunden durchgeführt. Auf diese Weise wurde eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art hergestellt.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit dieser Batterie wurden Ladungs- und Entladungsvorgänge bei einer konstanten Stromdichte von 300 µA und einem Bereich der Batteriespannung von 3,2 V als Obergrenze und 1,8 V als Untergrenze zur Bewertung der Zyklen wiederholt durchgeführt. Das Verhalten beim 60. Zyklus und beim 180. Zyklus ist in Tabelle 3 gezeigt.

Der Innenwiderstand der Batterie betrug beim Zusammenbauen 16 Ω und nach 20 Ladungs- und Entladungszyklen 18 Ω.

Vergleichsbeispiel 6

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Ein Träger wurde unter Verwendung der auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 hergestellten Teilchen des kohlenstoffhaltigen Materials hergestellt, wobei kein Al-Überzug auf die Oberfläche aufgebracht wurde. Der Träger

wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 7 einer Elektrolysebehandlung unterworfen, wobei 15 mAh Li aufgebracht wurden. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter gleichen Bedingungen wie in Beispiel 7 gemessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 gezeigt.

Der Innenwiderstand der Batterie betrug beim Zusammenbau 23 Ω und nach 20 Ladungs- und Entladungszyklen 32 Ω .

Beispiel 8

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Ein Gemisch aus 500 mg pulverförmigem Naphthalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-dianhydrid und damit durchdrungenem Triisobutylaluminium wurde in einen elektrischen Heizofen gebracht. Die Temperatur wurde unter einem Ar-Gasstrom mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 15°C/min auf 350°C erhöht. Die Temperatur von 350°C wurde zur Durchführung einer Pyrolyse-Carbonisierung des Naphthalin-1,4,5,8-

tetracarbonsäure-dianhydrids und zur Zersetzung des Triisobutylaluminiums 30 Minuten aufrechterhalten.

Anschließend wurde das zersetzte Produkt mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 15°C/min auf 600°C erwärmt und zur weiteren Durchführung der Carbonisierung 30 Minuten bei 600°C belassen.

Man erhielt ein gemischtes Material mit einem Gehalt an 90 Gew.-% kohlenstoffhaltigem Material und 10 Gew.-% Al-Metall.

Das in diesem gemischten Material enthaltene kohlenstoffhaltige Material wies einen Wert d_{002} von 3,66 Å und einen Lc-Wert von 13,5 Å auf, wie die Röntgen-Weitwinkelbeugungsanalyse ergab.

Nach Vermischen des Materials mit 5 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 µm wurde das erhaltene Gemisch zu einem Träger in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

Anschließend wurde das Trägerpellet in einen Elektrolyten von Li-Ionen mit einer Konzentration von 1 Mol/Liter getaucht. Eine Elektrolysebehandlung wurde durchgeführt, wobei dieses Pellet als Anode und metallisches Li als Kathode dienten. Die Elektrolyse wurde bei einer Badtemperatur von 20°C und einer Stromdichte von 0,5 mA/m² durchgeführt, bis 12 mAh Li auf dem Träger aufgebracht waren. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

Ferner wurde die positive Elektrode vor dem Einbau in die Batterie der gleichen Elektrolysebehandlung wie die negative Elektrode unterworfen, bis Li mit einer Kapazität von 4 mAh aufgebracht war. Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C und einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² durchgeführt. Man erhielt eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurden wiederholte Ladungs- und Entladungsvorgänge bei einer konstanten Stromstärke von 750 µA und Einstellung der Batteriespannung auf einen Bereich mit einer Obergrenze von 3,2 V und einer Untergrenze von 1,8 V zur Zyklusbewertung vorgenommen. Das Verhalten nach dem 60. Zyklus und dem 200. Zyklus ist in Tabelle 4 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 7

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung von 500 mg Naphthalin-1,4,5,8-Tetracarbonsäure-dianhydrid wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 eine Pyrolyse-Carbonisierung durchgeführt, mit der Ausnahme, daß man kein Tributylaluminium eindringen ließ. Man erhielt ein kohlenstoffhaltiges Material.

Das kohlenstoffhaltige Material wies bei der Röntgen-Weitwinkelbeugungsanalyse einen d_{002} -Wert von 0,365 nm (3,65 Å) und einen Lc-Wert von 1,37 nm (13,7 Å) auf.

Dieses Material wurde auf ähnliche Weise wie in Beispiel 8 zu einem pelletförmigen Träger verformt und der gleichen Elektrolysebehandlung wie in Beispiel 8 unterworfen, bis 12 mAh Li aufgebracht waren. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 8 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden auf ähnliche Weise wie in Beispiel 8 bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 gezeigt.

Tabelle 3

	60. Zyklus			180. Zyklus		
	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)
Beispiel 7	13,7	13,4	97,8	13,6	13,3	97,8
Vergleichs- Beispiel 6	9,2	9,0	97,8	9,1	8,7	95,6

58

Tabelle 4

	60. Zyklus			180. Zyklus		
	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)
Beispiel 8	12,0	11,8	98,3	11,9	11,7	98,3
Vergleichs- Beispiel 7	7,1	6,7	94,4	6,0	5,4	90,0

Beispiel 9

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Teilchen von kristalliner Cellulose wurden in einen elektrischen Heizofen gebracht. Die Temperatur wurde unter einem N_2 -Gasstrom mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $200^\circ C/$ Stunde auf $1000^\circ C$ erhöht. Die Temperatur von $1000^\circ C$ wurde 1 Stunde aufrechterhalten. Sodann ließ man die Teilchen abkühlen. Die Teilchen des erhaltenen kohlenstoffhaltigen Materials wurden sodann in einen weiteren Elektroofen gebracht und unter einem N_2 -Gasstrom mit einer Aufheizgeschwindigkeit von $1000^\circ C/$ Stunde auf $1800^\circ C$ erwärmt und 1 Stunde bei $1800^\circ C$ belassen.

Das auf diese Weise erhaltene kohlenstoffhaltige Material wurde in ein 500 ml fassendes Achat-Gefäß gebracht, in das ferner 2 Achat-Kugeln von 30 mm Durchmesser, 6 Achat-Kugeln von 25 mm Durchmesser und 16 Achat-Kugeln von 20 mm Durchmesser gegeben wurden. Sodann wurde eine 3-minütige Zerkleinerung durchgeführt.

Das kohlenstoffhaltige Material zeigte bei der Elementaranalyse, der Röntgen-Weitwinkelbeugung, der Messung der Teilchengrößenverteilung, der Messung der spezifischen Oberfläche und dergl. die folgenden Eigenschaften:

Wasserstoff/Kohlenstoff-Atomverhältnis = 0,04

$d_{002} = 0,359 \text{ nm (3,59 \AA)}$, $L_c = 1,4 \text{ nm (14 \AA)}$

$a_0(2d_{110}) = 0,24 \text{ nm (2,41 \AA)}$, $L_a = 2,5 \text{ nm (25 \AA)}$

Volumenmittel der Teilchengröße = $38 \mu\text{m}$
Spezifische BET-Oberfläche = $8,2 \text{ m}^2/\text{g}$.

Anschließend wurde eine Pyrolyse durchgeführt, wobei man Triisobutylaluminium mit dem vorstehenden kohlenstoffhaltigen Material in Kontakt brachte. Dabei wurden 5 g des vorstehenden kohlenstoffhaltigen Materials zu 18,5 ml einer Hexanlösung von Triisobutylaluminium mit einem Gehalt an 1 Mol/Liter gegeben. Nach gründlichem Imprägnieren wurde das Gemisch zur Durchführung einer Pyrolyse unter einem N_2 -Strom auf 300°C erwärmt und 30 Minuten bei 300°C belassen.

Auf diese Weise wurde ein Verbundmaterial aus dem vorstehenden kohlenstoffhaltigen Material und Aluminium mit einem Gehalt an 10 Gew.-% zugemischtem Aluminium erhalten.

Sodann wurden 7 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $5 \mu\text{m}$ zugemischt. Das Gemisch wurde zu einem Träger in Pelletform mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

Anschließend wurde das Trägerpellet in einen Elektrolyten von Li-Ionen in einer Konzentration von 1 Mol/Liter getaucht. Eine Elektrolysebehandlung wurde durchgeführt, wobei dieses Pellet als Anode und metallisches Li als Kathode dienten. Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C und einer Stromdichte von $0,5 \text{ mA}/\text{m}^2$ durchgeführt, bis 12 mAh Li auf den Träger aufgebracht waren. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

Ferner wurde die positive Elektrode vor dem Einbau in die Batterie der gleichen Elektrolysebehandlung wie die negative Elektrode unterworfen, bis Li mit einer Kapazität von 5 mAh aufgebracht war. Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C und einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² durchgeführt. Auf diese Weise wurde eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art hergestellt.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurden Ladungs- und Entladungsvorgänge bei einer konstanten Stromstärke von 800 µA und einem Bereich der Batteriespannung mit einer Obergrenze von 3,3 V und einer Untergrenze von 1,8 V für die Zyklusbewertung durchgeführt. Das Verhalten beim 10. Zyklus und beim 90. Zyklus ist in Tabelle 5 gezeigt.

Ferner wurde die Batterie nach Beendigung der Ladung beim 10. Zyklus 60 Tage mit geöffnetem Stromkreis stengelassen. Sodann wurde die Entladung des 11. Zyklus durchgeführt. Das Verhalten beim 10. Zyklus und beim 11. Zyklus ist in Tabelle 6 gezeigt.

Der Innenwiderstand der Batterie betrug unmittelbar nach dem Zusammenbau der Batterie 15 Ω und nach 6 Ladungs- und Entladungszyklen 17 Ω.

Vergleichsbeispiel 8

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 9 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf die gleiche Weise wie in Beispiel 9 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials wurde gemäß Beispiel 9 ein Trägerpellet hergestellt, mit der Ausnahme, daß keine Pyrolyse unter Kontakt mit der Organoaluminiumverbindung durchgeführt wurde.

Das Produkt wurde der gleichen Elektrolysebehandlung wie in Beispiel 9 unter Auftrag von 12 mAh Li unterworfen. Man erhielt eine negative Elektrode.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 9 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 9 gemessen. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengestellt.

Der Innenwiderstand der Batterie unmittelbar nach dem Zusammenbau betrug 18 Ω und nach Ablauf von 6 Ladungs- und Entladungszyklen 34 Ω .

Tabelle 5

	10. Zyklus			90. Zyklus		
	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)
Beispiel 9	12,8	12,6	98,4	12,7	12,5	98,4
Vergleichs- Beispiel 8	9,1	8,9	97,8	9,0	8,8	97,8

Tabelle 6

	10. Zyklus			11. Zyklus		
	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)	Ladungs- menge (mAh)	Entladungs- menge (mAh)	Coulomb- wirkungs- grad (%)
Beispiel 9	12,8	12,6	98,4	12,8	12,2	95,6
Vergleichs- Beispiel 8	9,1	8,9	97,8	9,1	8,2	90,1

Beispiel 10

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

9 g V_2O_5 -Pulver und 2,5 g $(NH_4)_3PO_4 \cdot 3H_2O$ -Pulver (24 Mol-%, bezogen auf V_2O_5) wurden vermischt. Das Gemisch wurde 4 Stunden bei $800^\circ C$ geschmolzen. Das erhaltene geschmolzene Produkt wurde abgeschreckt, indem man es auf einer mit Trockeneis gekühlten Kupferplatte nach unten fließen ließ. Sodann wurde das Produkt zu einer durchschnittlichen Teilchengröße von $100 \mu m$ zerkleinert. Das erhaltene Pulver erwies sich bei der Röntgenbeugungsanalyse als amorph.

Ein Gemisch aus 5 g des pulverförmigen amorphen Produkts, 0,5 g pulverförmigem Polytetrafluorethylen und 0,5 g Acetylenruß als elektroleitfähiges Mittel wurde verknetet. Das verknetete Produkt wurde mit einer Walze zu einer Folie von 0,4 mm Dicke verformt.

Eine Oberfläche dieser Folie wurde auf ein Netz aus rostfreiem Stahldraht mit einer lichten Maschenweite von $240 \mu m$ (60 mesh) und einem Drahtdurchmesser von 0,1 mm aufgepreßt. Bei diesem Netz handelte es sich um den Stromabnehmer der positiven Elektrode.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Pulverförmiges kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 hergestellt. Das pulverförmige kohlenstoffhaltige Material (durchschnittliche Teilchengröße: $15 \mu m$) wurde mit 10 Gew.-% Al-Pulver (durchschnittliche Teilchengröße: $5 \mu m$) vermischt. Nach Vermischen des Gemisches mit 5 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von $5 \mu m$ wurde das

erhaltene Gemisch zu einer pelletförmigen negativen Elektrode mit einer Dicke von 0,5 mm verformt.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

Vor dem Einbau in die Batterie wurde die negative Elektrode in einen Elektrolyten von Li-Ionen mit einer Konzentration von 1 Mol/Liter getaucht. Eine Elektrolysebehandlung wurde durchgeführt, wobei die negative Elektrode als Anode und Lithium als Kathode verwendet wurden. Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C, einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² und einer Elektrolysezeit von 48 Stunden durchgeführt. Es wurde Li mit einer Kapazität von 23 mAh auf die negative Elektrode aufgebracht.

Ferner wurde die gleiche Elektrolysebehandlung mit der positiven Elektrode bis zu einem Auftrag von Li in einer Kapazität von 16,0 mAh durchgeführt. Die Elektrolysebehandlung wurde dabei bei einer Badtemperatur von 20°C, einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² und einer Elektrolysezeit von 25 Stunden durchgeführt.

Auf diese Weise wurde eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art hergestellt.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurde eine Ladung bei einer konstanten Stromstärke von 250 µA durchgeführt, bis die Batteriespannung 3,3 V erreichte. Anschließend wurden 5 Zyklen einer vorläufigen Ladung und

Entladung mit einer konstanten Stromstärke von $250 \mu\text{A}$ durchgeführt, wobei eine Potentialregulierung mit einer Obergrenze von $3,3 \text{ V}$ und einer Untergrenze von $1,8 \text{ V}$ vorgenommen wurde. Die Entladungskapazität beim 5. Zyklus betrug 12 mAh bei einer Endspannung von $2,0 \text{ V}$. Diese Kapazität wurde als anfängliche Kapazität angesetzt.

Sodann wurde nach Durchführung von Ladungs- und Entladungszyklen mit starkem Strom die Ladung und Entladung bei konstantem Strom von 1 mA durchgeführt, wobei eine Potentialregulierung mit einer Obergrenze von $3,3 \text{ V}$ und einer Untergrenze von $1,8 \text{ V}$ vorgenommen wurde. Die Beibehaltung der Entladungskapazität in bezug zur anfänglichen Kapazität bei einer Endspannung von $2,0 \text{ V}$ wurde für die Zyklusbewertung gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 8 gezeigt.

Ferner wurde ein Selbstentladungstest während einer Lagerung bei 20°C durchgeführt. Die Beibehaltung der Kapazität in bezug zur Kapazität vor der Lagerung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 9 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 9

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials wurde eine negative Elektrode gemäß Beispiel 1 hergestellt, mit der Ausnahme, daß kein Al-Pulver zugesetzt wurde.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 10 gemessen. Man erhielt die in Fig. 8 und Fig. 9 gezeigten Ergebnisse. Die anfängliche Kapazität betrug 8 mAh.

Beispiel 11

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 10 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Pulverförmiges kohlenstoffhaltiges Material wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 erhalten.

Das pulverförmige kohlenstoffhaltige Material (durchschnittliche Teilchengröße: 15 μm) wurde mit 11 Gew.-% pulverförmiger Li/Al-Legierung <45 μm (330 mesh) mit einem Li-Gehalt von 18,4 Gew.-% vermischt. Das Gemisch wurde mit 7 Gew.-% Polyethylenpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 5 μm vermischt und zu einer pelletförmigen negativen Elektrode mit einer Dicke von 0,5 mm verpreßt.

Anschließend wurde das Pellet in einen Elektrolyten mit einer Konzentration an Li-Ionen von 1 Mol/Liter getaucht. Eine Elektrolysebehandlung wurde durchgeführt, wobei das negative

Elektrodenpellet als Anode und metallisches Lithium als Kathode verwendet wurden. Die Elektrolysebehandlung wurde bei einer Badtemperatur von 20°C, einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² und einer Elektrolysezeit von 10 Stunden durchgeführt.

Auf die negative Elektrode (Pellet) wurden durch diese Behandlung 10 mAh Li zusammen mit dem bereits vorher in der Li/Al-Legierung enthaltenen Li aufgebracht.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Eine Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 1 zusammengebaut.

Ferner wurde die positive Elektrode vor dem Einbau in die Batterie der gleichen Elektrolysebehandlung unterzogen. Li wurde mit einer Kapazität von 2,0 mAh aufgebracht. Die Elektrolysebehandlung wurde dabei bei einer Badtemperatur von 20°C, einer Stromdichte von 0,5 mA/cm² und einer Elektrolysezeit von 7 Stunden durchgeführt.

Auf diese Weise erhielt man eine Sekundärbatterie vom Knopftyp der in Fig. 1 gezeigten Art.

(4) Eigenschaften der Batterie

Mit der auf diese Weise hergestellten Batterie wurde eine Ladung mit einer konstanten Stromstärke von 250 µA bis zum Erreichen einer Batteriespannung von 3,3 V durchgeführt. Anschließend wurden fünf vorläufige Ladungs- und Entladungszyklen bei einer konstanten Stromstärke von 250 µA durchgeführt, wobei eine Potentialregulierung mit einer Obergrenze von 3,3 V und einer Untergrenze von 1,8 V vorgenommen wurde. Die Entladungskapazität beim 5. Zyklus

betrug 11 mAh bei einer Endspannung von 2,0 V. Diese Kapazität wurde als die anfängliche Kapazität angesetzt.

Sodann wurden zur Bewertung der Ladungs- und Entladungszyklen bei großer Stromstärke Ladungs- und Entladungsvorgänge mit einer konstanten Stromstärke von 1 mA durchgeführt, wobei eine Potentialregulierung mit einer Obergrenze von 3,3 V und einer Untergrenze von 1,8 V vorgenommen wurde. Die Beibehaltung der Entladungskapazität in bezug zur anfänglichen Kapazität bei einer Endspannung in den einzelnen Zyklen von 2,0 V wurde für die Bewertung der Zyklen gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 gezeigt.

Ferner wurde die Selbstentladung bei Lagerung bei 20°C bewertet. Die Beibehaltung der Kapazität in bezug zur Kapazität vor der Lagerung wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 11 gezeigt.

Vergleichsbeispiel 10

(1) Herstellung einer positiven Elektrode

Eine positive Elektrode wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellt.

(2) Herstellung einer negativen Elektrode

Unter alleiniger Verwendung des auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 hergestellten kohlenstoffhaltigen Materials wurde ein negatives Elektrodenpellet gemäß Beispiel 11 hergestellt, mit der Ausnahme, daß keine pulverförmige Li/Al-Legierung zugesetzt wurde. Die Elektrolysebehandlung wurde unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 11 zum Auftrag von Li durchgeführt. Die aufgebrachte Li-Menge auf dieser negativen Elektrode betrug 10 mAh.

(3) Zusammenbau einer Batterie

Die Batterie wurde auf die gleiche Weise wie in Beispiel 11 zusammengebaut.

(4) Eigenschaften der Batterie

Die Eigenschaften der Batterie wurden unter ähnlichen Bedingungen wie in Beispiel 11 gemessen. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 und 11 gezeigt.

Aus der vorstehenden Beschreibung ergibt sich, daß die erfindungsgemäße Sekundärbatterie eine lange Ladungs- und Entladungs-Zykluslebensdauer aufweist, und daß Li oder ein vorwiegend aus Li bestehendes Alkalimetall, das die aktive Substanz darstellt, in stabiler Form auf einer negativen Elektrode fixiert werden kann. Damit wird eine stabile hohe Kapazität bei starkem Entladungsstrom möglich. Auch die Selbstentladungseigenschaften sind günstig. Man erhält eine Batterie von hoher Zuverlässigkeit und hohem industriellem Wert.

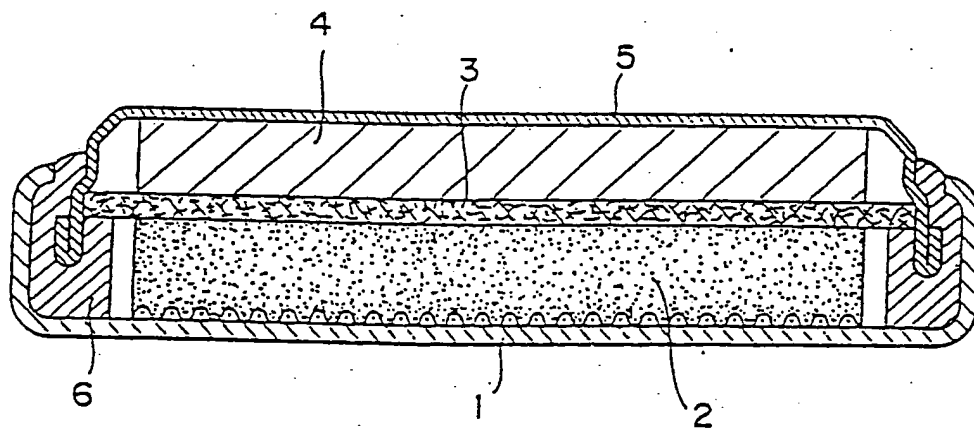
Vorstehend wurde eine Sekundärbatterie mit einer Struktur vom Knopftyp beschrieben. Die technische Lehre der vorliegenden Erfindung ist jedoch nicht auf diese Struktur beschränkt, sie ist vielmehr auch auf Sekundärbatterien mit zylindrischer, flacher, winkelförmiger Form und dergl. anwendbar.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines Materials zur Verwendung als negative Elektrode einer Sekundärbatterie, umfassend eine aktive Substanz und einen diese aktive Substanz tragenden Träger, wobei das Verfahren folgende Stufen umfaßt:
 - (i) Herstellen des Trägers, der folgendes umfaßt:
 - (a) 40-95 Gew.-% eines kohlenstoffhaltigen Materials mit
 - (i) einem Atomverhältnis von Wasserstoff/Kohlenstoff von weniger als 0,15 und
 - (ii) einen durch Röntgen-Weitwinkelbeugung bestimmten Abstand der (002)-Ebenen (d_{002}) von 0,337 nm (3,37 Å) oder mehr und einer Kristallitgröße in Richtung der c-Achse von 15,0 nm (150 Å) oder weniger und
 - (b) 3 bis weniger als 60 Gew.-% eines Metalls, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist, und/oder einer Legierung (A) der aktiven Substanz und
 - (ii) Vereinigen des Trägers mit einer aktiven Substanz, die aus Lithium oder einer vorwiegend aus Lithium zusammengesetzten Legierung (B) gebildet ist, unter Bildung des Elektrodenmaterials.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Anteil des kohlenstoffhaltigen Materials im Träger 50 bis 93 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Volumenmittel der Teilchengröße des kohlenstoffhaltigen Materials $100\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger und die spezifische Oberfläche $1\text{ m}^2/\text{g}$ oder mehr betragen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Metall, das zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigt ist und/oder eine Legierung der aktiven Substanz in Form eines Pulvers mit einem Volumenmittel der Teilchengröße von $30\text{ }\mu\text{m}$ oder weniger vorliegen.
5. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Gesamtvolumen der feinen Poren des kohlenstoffhaltigen Materials $1,5 \times 10^{-3}\text{ ml/g}$ oder mehr beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das kohlenstoffhaltige Material feine Poren mit einem durchschnittlichen Radius von $0,8\text{ bis }10\text{ nm}$ ($8\text{ bis }100\text{ \AA}$) aufweist.
7. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich bei dem Träger um ein gleichmäßiges Gemisch handelt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das kohlenstoffhaltige Material einen durch Raman-Spektralanalyse unter Verwendung eines Argonionen-Laserstrahls bestimmten G-Wert von weniger als $2,5$ aufweist.
9. Verfahren nach Anspruch 1, wobei der Träger in Form von feinen Teilchen des zur Bildung einer Legierung mit der aktiven Substanz befähigten Metalls und/oder einer Legierung der aktiven Substanz vorliegt, die im Innern der kohlenstoffhaltigen Teilchen dispergiert sind.

FIG. 1



2/6
FIG. 2

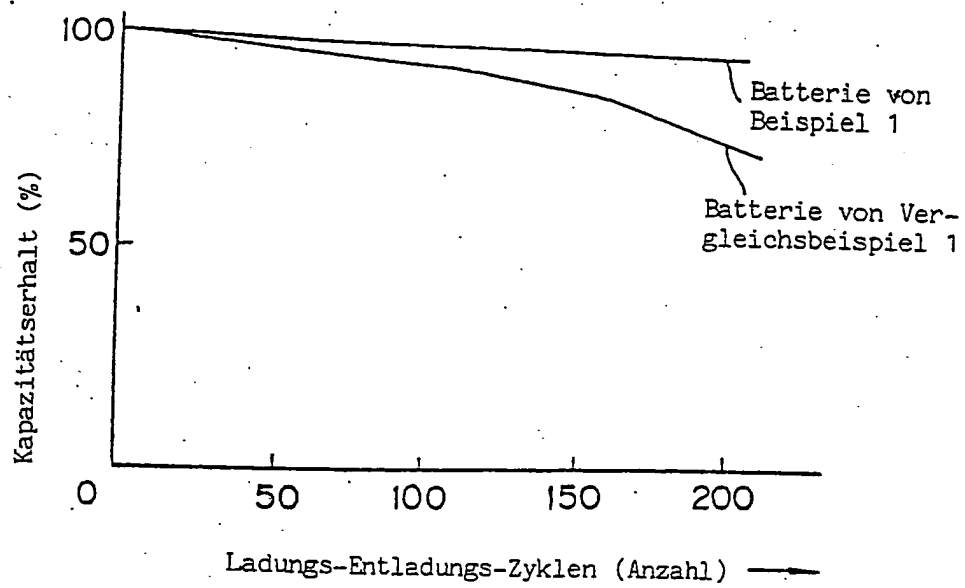


FIG. 3

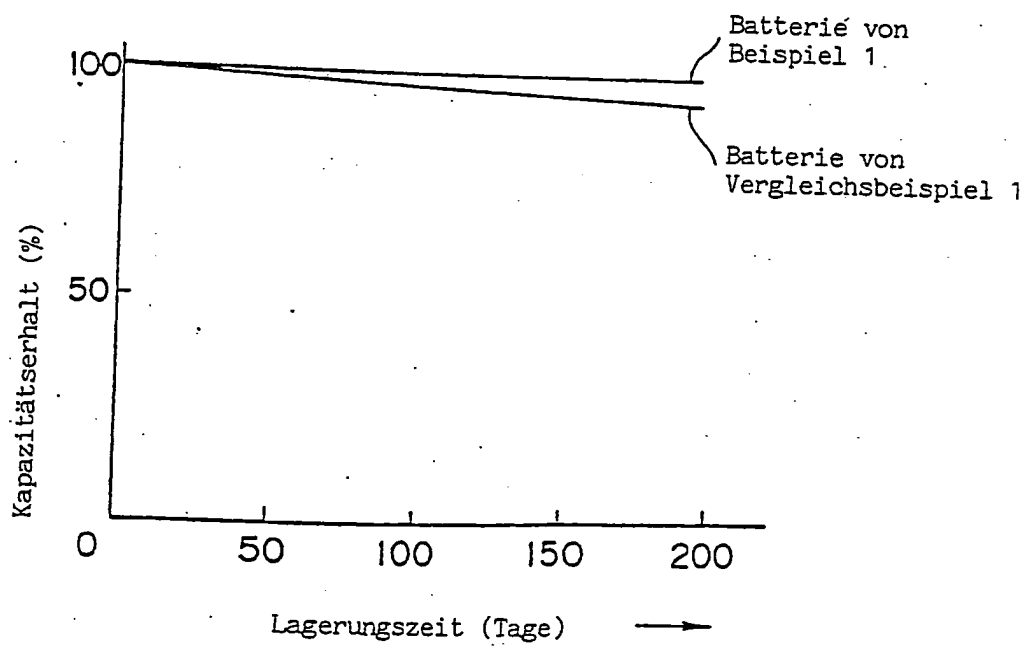


FIG. 4

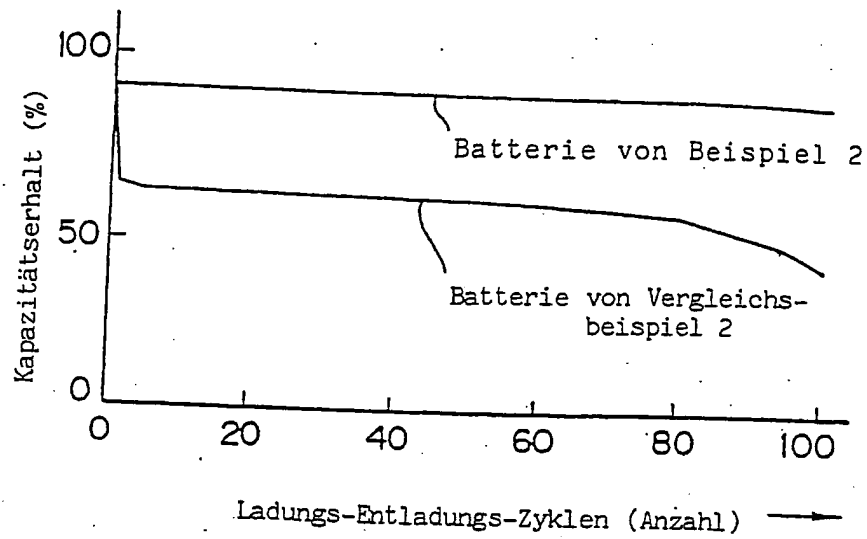


FIG. 5

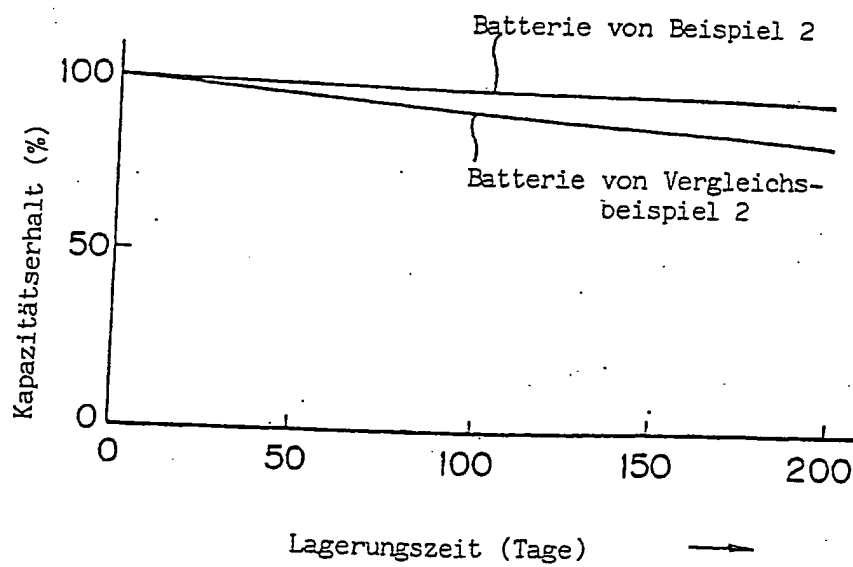


FIG. 6

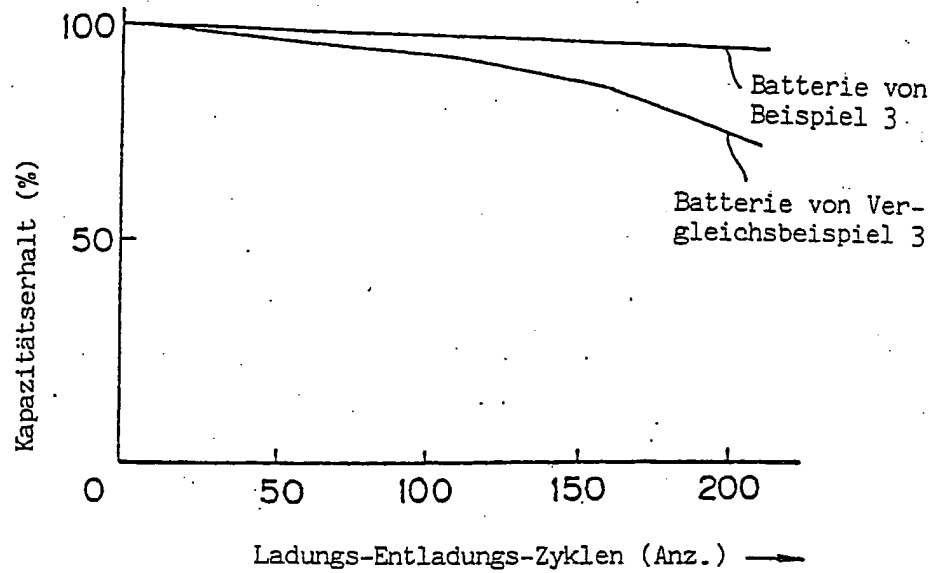


FIG. 7

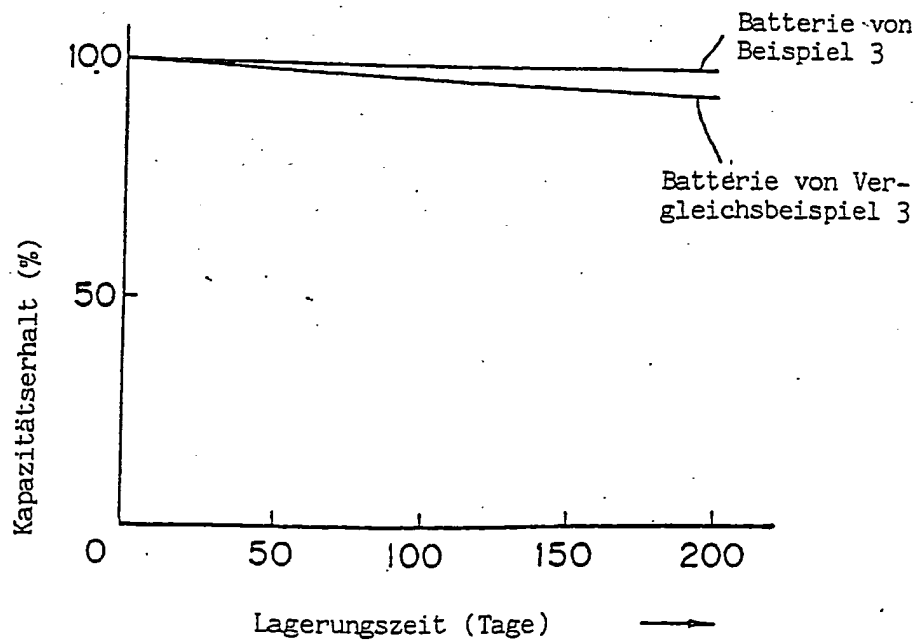


FIG. 8

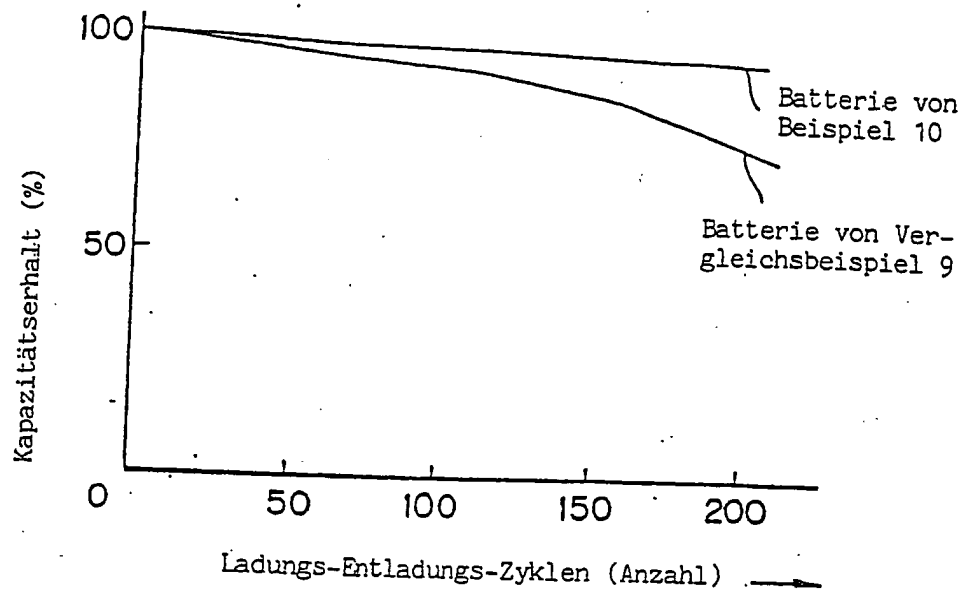


FIG. 9

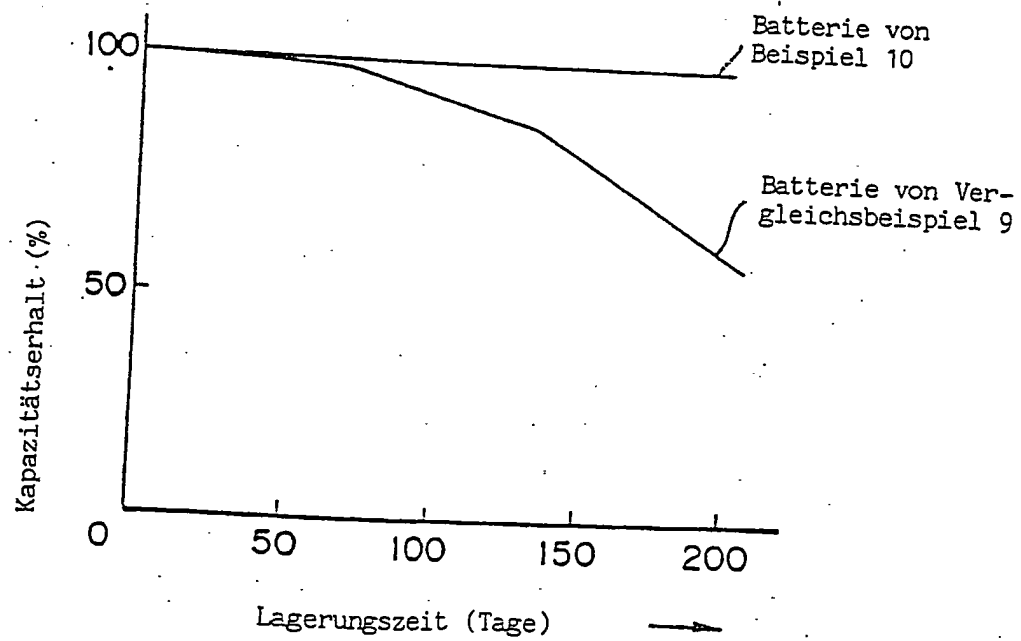


FIG. 8

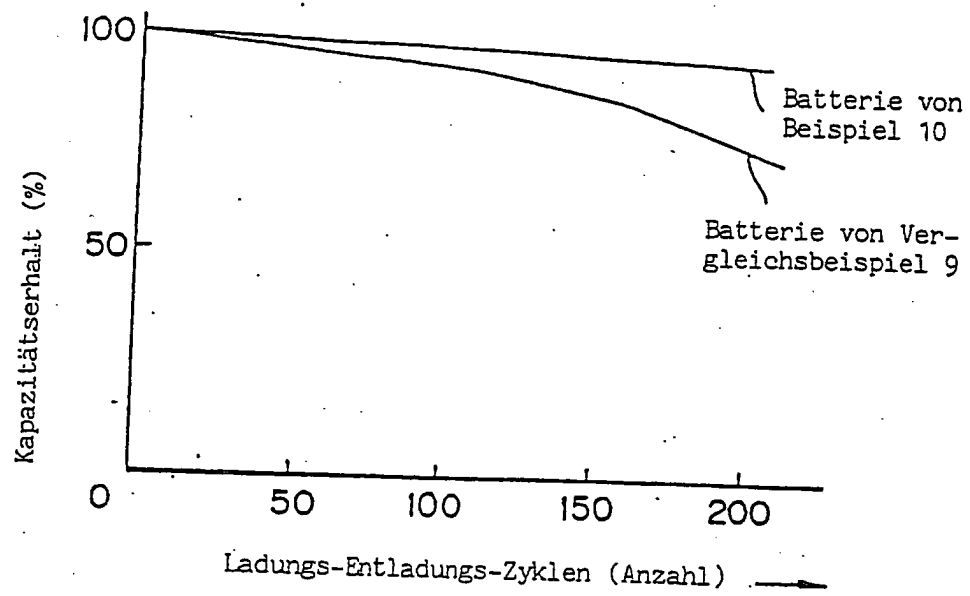


FIG. 9

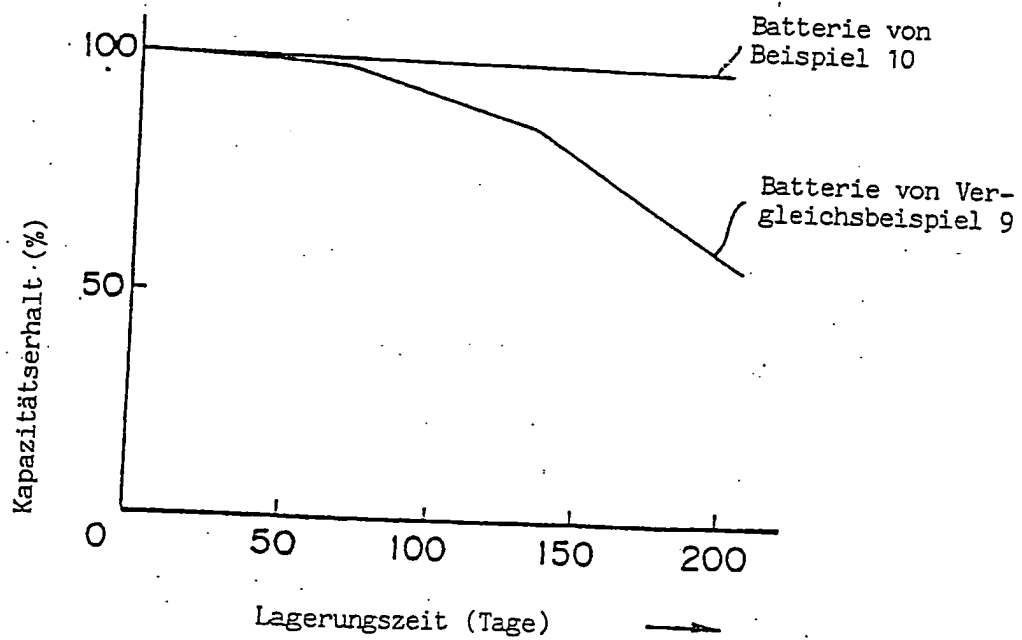


FIG. 10

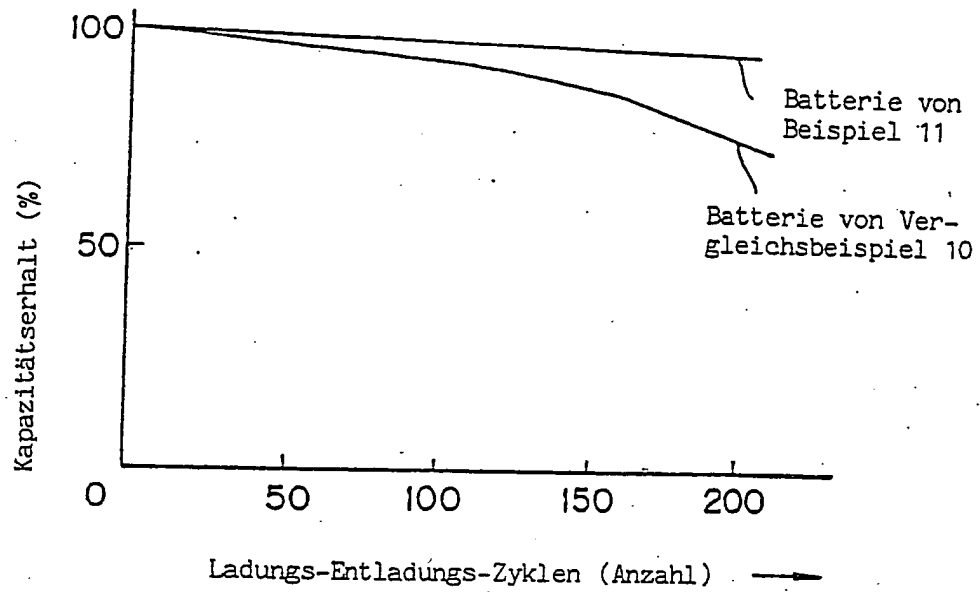


FIG. 11

